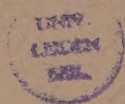


**Modenkopplungstheorie
und Molekulardynamiksimulation
der Kernquadrupolrelaxation
in flüssigem Rubidium**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Christian Wetzel
aus Berlin

1983



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Modenkopplungstheorie und Molekuldynamiksimulation der Kernquadrupolrelaxation in flüssigem Rubidium

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Christian Wetzel
aus Berlin

1983

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Bosse

2. Gutachter: Prof. Dr. I. Peschel

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 18.10.1983

Damn braces, bless relaxes.

W. Blake, Proverbs of Hell

Abstract

The spin-lattice relaxation in liquid metals is dominated by two effects:

1. The interaction of the nuclear dipole moment with fluctuating magnetic fields produced by the conduction electrons at the nuclear site (magnetic relaxation rate R_m)
2. The interaction of the nuclear quadrupole moment with fluctuating electric field gradients (EFG) produced by the total extranuclear charge at the nuclear site (quadrupolar relaxation rate R_Q).

A nuclear magnetic resonance (NMR) experiment will only measure the sum $R_1 = R_m + R_Q$. Since R_m can be determined from Knight-shift measurements, a separation of R_Q from the total relaxation rate is possible in principle although often fraught with uncertainties leading to high error margins.

The theory of nuclear quadrupolar relaxation leads to the problem of calculating a time-dependent EFG - correlation function. In this work the exact Zwanzig-Mori projection-operator technique is used in order to express the correlation function in terms of a memory-kernel which is then approximated via a recently proposed mode-coupling theory for simple classical liquids taking into account coupling of the probe particle motion to longitudinal and transverse current excitations of the liquid (Chapter 2.2). The theory contains no adjustable parameters.

The evaluation of the theory of $R_Q(T)$ requires the solution of three very different theoretical problems:

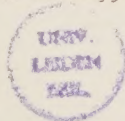
1. the determination of the EFG produced at the nuclear site,
2. the appearance of three-particle correlations in the static EFG-correlation function and

3. the calculation of liquid particle current correlation functions entering the theory.

For the EFG at the nuclear site we derive an expression for an effective electric potential taking into account the r -dependent Sternheimer antishielding effect of the probe ion core (Chapter 1.2). The form of the static EFG-correlation function reveals a strong dependence on the pair correlation function for small r , which cannot accurately be determined from experiment, and on the triplet correlation function, for which the Kirkwood-approximation is used the accuracy of which is not generally known (Chapter 2.1). Since realistic current correlation functions for liquid metals are not available as a function of temperature, we investigate the influence of the hydrodynamic and ideal gas forms as well as the attempt of an interpolation between the two (Chapter 2.3). In order to test their validity, we use the hydrodynamic current correlation functions to calculate the diffusion coefficient via a mode-coupling theory and obtain the Stokes-Einstein relation.

In order to narrow down the ambiguities concerning the static correlation functions as well as to obtain an "experimental" result for the time-dependent EFG-correlation function, we perform a molecular dynamics computer simulation at three temperatures. For that purpose we choose the liquid metal rubidium since there exists a reliable interatomic pair-potential for the simulation (the parameters of which can also be used to calculate the EFG-potential) as well as calculated values for the current correlation function near the melting point.

The static correlation functions obtained by the computer simulation can now be used to evaluate the mode-coupling theory of the time-dependent EFG-correlation function. A modified Kirkwood-approximation is suggested for the three-



particle correlations entering the static EFG-correlation function yielding good agreement between calculated and simulated values for all temperatures.

The use of the hydrodynamic current correlation functions correctly reproduces the characteristic temperature dependence of the quadrupolar relaxation rate, while employing the calculated current correlation functions leads to a quantitative agreement between the calculated and simulated values of R_Q near the melting point. Both results lie within the error margins of the measurement of the nuclear quadrupolar relaxation rate in liquid rubidium.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	9
1.1	Die Relaxationsrate	12
1.2	Der elektrische Feldgradient (EFG) am Kernort	17
2.	Theorie der Kernquadrupolrelaxation	40
2.1	Die statische EFG-Korrelationsfunktion	40
2.2	Korrelationszeit	45
2.2.1	Exakte Umschreibung der EFG-Korrelationsfunktion	48
2.2.2	Modenkopplungsnäherung	54
2.3	Stromkorrelationsfunktionen und Faltungsintegrale	61
2.4	Exkurs: Anwendung auf die Diffusionskonstante	76
3.	Molekulardynamik-Computersimulation	87
3.1	Paarkorrelationsfunktion und Strukturfaktor	92
3.2	Die statische EFG-Korrelationsfunktion	95
3.3	Die zeitabhängige EFG-Korrelationsfunktion	99
4.	Ergebnisse der Theorie und Vergleich mit Experimenten für flüssiges Rubidium	103
4.1	Die statische EFG-Korrelationsfunktion	104
4.1.1	Einige Untersuchungen zur Kirkwood-Näherung	106
4.2	Korrelationszeit und Relaxationsrate	116
5.	Zusammenfassung	125

Anhang

AI	Einheiten und verwendete Parameter	127
AII	Fourier-Transformation, Faltungssatz, Hankel-Transformation und Bessel-Funktionen	129
AIII	Antworttheorie	133
AIV	Verallgemeinerte Multipolentwicklung	139
AV	Einige Ergänzungen zur Berechnung des EFG-Potentials	142
AVI	Berechnung der Amplitude $\hat{p}^{\mu}(\vec{k})$	149
AVII	Positivität der Diffusionskonstante Gleichung (2.4.11)	153
	Literaturverzeichnis	154

1. Einleitung

Wird ein physikalisches System durch Einwirkung einer äußeren Störung aus dem Gleichgewicht gebracht, so bezeichnet man den anschließenden Vorgang, bei dem sich das System wieder in ein Gleichgewicht begibt, als Relaxation. Bei einer paramagnetischen Flüssigkeit, deren permanente magnetische Kernmomente sich bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes bevorzugt parallel zum Feld ausrichten, folgt die makroskopische Magnetisierung einer Änderung des angelegten Feldes mit einer Verzögerung, deren maßgebende Zeitkonstanten man als Relaxationszeiten bezeichnet (Blochsche Gleichungen; siehe z.B. Slichter, 1980). Die mikroskopische Ursache für diese zeitliche Verzögerung, die die Größe der Relaxationszeiten bestimmt, ist die Kopplung des Kernspins an die Umgebung als Ganze (longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1) und an die einzelnen Spins (transversale oder Spin-Spin-Relaxationszeit $T_2 \leq T_1$), wobei in Flüssigkeiten bei schneller thermischer Bewegung der erste Mechanismus dominiert (d.h. $T_1 = T_2$, Wangsness und Bloch, 1953; siehe auch Pake, 1956, p 72).

Für die Spin-Gitter-Relaxationsrate $R_1 = 1/T_1$ sind in Metallen zwei Effekte verantwortlich:

1. Die Wechselwirkung des Kerndipolmoments mit fluktuierenden magnetischen Feldern, die von Leitungselektronen am Kernort erzeugt werden (magnetische Relaxationsrate R_m)
2. Die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments (für Kernspin $I > 1/2$) mit fluktuierenden elektrischen Feldgradienten (EFG), die von der gesamten extranuklearen Ladung am Kernort erzeugt werden (Quadrupolrelaxationsrate R_Q).

Bei einer Kernspinrelaxationsmessung (nuclear magnetic resonance: NMR; siehe die Standardwerke von Andrew, 1955, Pake, 1956, und Abragam, 1961, sowie für flüssige Metalle den Übersichtsartikel von Titman, 1977; gestörte Winkelkorrelation (Steffen und Frauenfelder, 1964) werden wir hier

nicht betrachten) an flüssigen Metallen wird immer nur die gesamte Spin-Gitter-Relaxationsrate $R_1 = R_m + R_Q$ bestimmt. Jedoch führt der gleiche Effekt, der auch für die magnetische Relaxationsrate verantwortlich ist, zusätzlich zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz im NMR-Experiment (Knight-shift), so daß sich eine Relation zwischen R_m und der Knight-shift K angeben läßt (Korringa, 1950), die bei Messung von R_1 und K die Bestimmung der Kernquadrupolrelaxationsrate R_Q gestattet. Wegen der in der Korringa-Rate auftretenden Unsicherheiten ist jedoch die Methode der Isotopentrennung (Warren und Clarke, 1969) zu bevorzugen, bei der sich durch Messung von R_1 an zwei Isotopen eines Metalls die Unsicherheitsfaktoren der Korringa-Relation herausheben. Solche Messungen wurden an flüssigem Kupfer (El-Hanany und Zamir, 1969, 1972), Gallium (Cornell, 1967; Cartledge, Havill und Titman, 1973, 1976; Kerlin und Clark, 1975) und Rubidium (Holcomb und Norberg, 1955; s.a. Rossini und Knight, 1969) durchgeführt.

Die Theorie der Kernquadrupolrelaxationsrate R_Q führt auf die zeitabhängige EFG-Korrelationsfunktion $\langle V_{20}(t) V_{20} \rangle$ (Abragam und Pound, 1953). Sholl (1967) stellte als erster eine Theorie zur Berechnung von R_Q auf, die nicht einen einfachen exponentiellen zeitlichen Zerfall dieser Korrelationsfunktion annimmt, sondern sie zu berechnen sucht. Seine Methode beruht auf der Verwendung der zeitabhängigen Paarkorrelationsfunktion von Oppenheim und Bloom (1961), deren Genauigkeit für den entscheidenden Bereich kleiner Zeiten schwer abzuschätzen ist. Die in späteren Arbeiten von Sholl (1974), Warren (1974) und Marsden, Havill und Titman (1980) vorgeschlagenen Verbesserungen beruhen auf intuitiven Argumenten über die korrelierte Bewegung von Flüssigkeitsteilchen. In dieser Arbeit wird die von Bosse, Götze und Lücke (1978a) zur Berechnung von zeitabhängigen Korrelationsfunktionen in einfachen, klassischen Flüssigkeiten erfolgreich

entwickelte Modenkopplungstheorie zu einer genaueren Berechnung der zeitabhängigen EFG-Korrelationsfunktion herangezogen. Erste Ergebnisse dieser Theorie für flüssiges Gallium ergaben eine gute qualitative Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit der Kernquadrupolrelaxationsrate mit Experimenten (Bosse, Quitmann und Wetzol, 1980; Wetzol, Bosse und Quitmann, 1981). Die Temperaturabhängigkeit von R_Q ist danach entgegen ursprünglichen Vermutungen nicht wie bei der Dipolrelaxation in Nichtmetallen einfach der inversen Diffusionskonstanten der Ionen proportional.

Der quantitative Vergleich der Theorie mit Experimenten stößt auf drei wesentliche Schwierigkeiten. So hatten Lodge und Sholl (1974) sowie Schirmacher (1975, 1976) (siehe auch Sholl, 1976) darauf hingewiesen, daß die zur Berechnung des EFG am Kernort benötigte EFG-Potentialfunktion nicht einfach durch das interatomare Paarpotential ersetzt werden dürfe und daß abstandsabhängige Sternheimer-Abschirmeffekte berücksichtigt werden müßten. Eine Anwendung der umfangreichen Theorie von Lodge (1976) erschien bisher nicht praktikabel. Als weitere Schwierigkeit kommt hinzu, daß Messungen der in der Theorie auftretenden Paarverteilungsfunktion in dem wichtigen Bereich kleiner Abstände große Fehler aufweisen. Und schließlich ist die Güte der verwendeten Kirkwood-Näherung für die in der Theorie auftretende Dreiteilchenkorrelationsfunktion nicht bekannt. Angesichts dieser Situation konnte jede Übereinstimmung von Theorie und Experiment nur als Zufall bezeichnet werden.

Aus diesem Grund entschlossen wir uns zur Durchführung einer Molekulardynamik(MD)-Computersimulation, die uns neben der Paarverteilungsfunktion auch die EFG-Korrelationsfunktionen liefert. Damit haben wir nicht nur die Unsicherheiten der beiden letztgenannten Punkte beseitigt, sondern die Simulation liefert uns auch noch einen "experimentellen" Wert

für die Kernquadrupolrelaxationsrate. Da Rahman (1974) für Rubidium eine MD-Simulation bei einer Temperatur durchgeführt hatte, deren gute Übereinstimmung mit Experimenten die Verlässlichkeit des verwendeten interatomaren Paarpotentials von Price, Singwi und Tosi (1970) erwiesen hatte, entschieden wir uns ebenfalls für Rubidium unter Verwendung desselben Paarpotentials. Um schließlich die mit dem EFG-Potential verbundenen Unsicherheiten zu beseitigen, leiteten wir einen Ausdruck für ein effektives EFG-Potential her, das eine praktikable Anwendung der Theorie von Lodge (1976) darstellt.

In Kapitel 1.2 geben wir eine ausführliche Darstellung der Herleitung des EFG-Potentials und seiner Anwendung auf Rubidium, während wir in Kapitel 1.1 kurz auf die Ableitung der Gleichung für R_Q aus der Relaxationstheorie von Bosse, Gabriel und Vollmann (1975) eingehen. In Kapitel 2 behandeln wir die Berechnung der EFG-Korrelationsfunktionen mit Hilfe der Modenkopplungstheorie sowie in einem Exkurs die Anwendung dieser Theorie auf die Berechnung der temperaturabhängigen Diffusionskonstanten in flüssigem Argon, Rubidium und dem OCP. Die Ergebnisse der MD-Computersimulation werden im Kapitel 3 vorgestellt, und schließlich geben wir in Kapitel 4 einen Vergleich zwischen den Ergebnissen der Theorie, der MD-Simulation und des Experiments für die Temperaturabhängigkeit der Kernquadrupolrelaxationsrate in flüssigem Rubidium.

1.1 Die Relaxationsrate

Die Gleichung zur Berechnung der Kernquadrupolrelaxationsrate R_Q wurde von Sholl (1967) nach der Dichtematrixmethode ganz analog zur Dipol-Dipol-Relaxation (Abragam, 1961, p.289) hergeleitet. Wir wollen hier kurz andeuten, wie man die

Formel im Rahmen der Relaxationstheorie (Gabriel, 1969; Bosse, 1974; Bosse, Gabriel und Vollman, 1975) gewinnen kann.

Dazu betrachten wir das Kernspinsystem im "Wärmebad" der Umgebung, die für die extranukleare Wechselwirkung verantwortlich ist. Der Hamilton-Operator für das Gesamtsystem setzt sich dann zusammen aus den Anteilen für das Spinsystem (den Probenkern K), für das Wärmebad (die umgebende Flüssigkeit ex) und für die Wechselwirkung:

$$H = H_K + H_{ex} + H_{K,ex} \quad (1.1.1.)$$

Der Quadrupolanteil des elektrostatischen Wechselwirkungshamiltonians läßt sich als Skalarprodukt von irreduziblen Tensoroperatoren (siehe z.B. Abragam, 1961)

$$H_{K,ex}^Q = \sum_{m=-2}^{+2} (-1)^m Q_{2m} V_{2-m} \quad (1.1.2)$$

schreiben mit dem Quadrupoltensor

$$\begin{aligned} Q_{20} &= \alpha [3I_Z^2 - I(I+1)] \\ Q_{2\pm 1} &= \alpha \frac{\sqrt{6}}{2} [I_Z I_{\pm} + I_{\pm} I_Z] \\ Q_{2\pm 2} &= \alpha \frac{\sqrt{6}}{2} I_{\pm}^2 \end{aligned} \quad (1.1.3)$$

Dabei ist

$$\alpha = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \quad (1.1.4)$$

(Q: Kernquadrupolmoment, I: Kernspin); auf die Form des Feldgradiententensors werden wir im nächsten Abschnitt eingehen.

Da wir uns in dem betrachteten Gesamtsystem Gleichung (1.1.1) für die Relaxation im Kernspinsystem interessieren, beschränken wir uns auf die Betrachtung des Dichteoperators ρ_K dieses Subsystems. Die Liouville-von Neumann-Gleichung (oder verallgemeinerte Master-Gleichung) für ρ_K läßt sich schreiben als

$$\frac{d}{dt} \rho_K(t) = -i(L_K - i\mathcal{R})\rho_K(t) \quad (1.1.6)$$

Dabei ist L_K der Liouville-Operator des ungestörten Kernspinsystems, und $\mathcal{R}$ ist der Relaxationsoperator definiert durch

$$\mathcal{R}\rho_K = \frac{1}{\hbar} j(\omega=0) \sum_{m=-2}^{+2} [Q_{2m}, [Q_{2-m}, \rho_K]] \quad (1.1.7)$$

mit

$$j(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2} e^{i\omega t} \langle V_{20}(t) V_{20}(0) \rangle \quad (1.1.8)$$

Die spitzen Klammern bezeichnen die thermische Mittelung im Wärmebadsystem. Bei der Herleitung von Gleichung (1.1.6) wurden folgende Voraussetzungen gemacht (Gabriel, Bosse und Vollmann, 1975):

1. Die Temperatur T des Wärmebades ist hoch, so daß $|\Delta H_{K,ex}| \ll k_B T$, wobei $\Delta H_{K,ex} = H_{K,ex} - \langle H_{K,ex} \rangle$
2. Die Korrelationszeit τ_C des Wärmebades ist klein, so daß $|\Delta H_{K,ex}| \ll \hbar \tau_C^{-1}$. Dann gilt ("extreme narrowing")

$$j_{mm}(\omega) = (-i)^m \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2} e^{i\omega t} \langle V_{2-m}(t) V_{2m}(0) \rangle = j_{mm}(0)$$

3. Aufgrund der axialen Symmetrie gilt $j_{mm}(0) = \delta_{mm} j_{mm}(0)$ und aufgrund der Isotropie des Wärmebadsystems sogar $j_{mm}(0) = j(0)$, unabhängig von m .

Diese drei Voraussetzungen sind im Fall der Quadrupolrelaxation in flüssigen Metallen gut erfüllt (Sholl, 1967).

Wir wollen nun den in Gleichung (1.1.7) für das Kernspinsystem definierten Relaxationsoperator $\mathcal{R}$ auf die Berechnung der Relaxationszeiten anwenden, in denen das gestörte Kernspinsystem sich über die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit den fluktuierenden Feldgradienten der Umgebung wieder ins Gleichgewicht begibt. Unter Verwendung der linearen Antworttheorie (Gleichung AIII.16) erhalten wir für die zeitliche Entwicklung des Erwartungswerts $\langle \Delta I_z \rangle$ der Kernspinkomponente I_z im Vorgriff auf die Mori-Metrik (Kapitel 2) mit dem in Gleichung (1.1.6) definierten Liouville-Operator

$$\langle \Delta I_z \rangle_{t>0} = -(I_z | e^{-it(\mathcal{L}_K - i\mathcal{R})} | I_z) \hbar \quad (1.1.9)$$

Wegen $\mathcal{H}_K = -\omega_L I_z$ (ω_L ist die Larmorfrequenz des ungestörten Kernspinsystems) ist $\mathcal{L}_K I_z = [\mathcal{H}_K, I_z] = 0$. Aus Gleichung (1.1.3) berechnet man mit Hilfe der Standard-Drehimpulsvertauschungsrelationen

$$[Q_{20}, [Q_{20}, I_z]] = 0$$

$$[Q_{2+1}, [Q_{2+1}, I_z]] = 3\alpha^2 \{8I_z^2 - 4I(I+1) + 1\} I_z \quad (1.1.10)$$

$$[Q_{2+2}, [Q_{2+2}, I_z]] = 3\alpha^2 \{-8I_z^2 + 8I(I+1) - 4\} I_z$$

und wir erhalten mit Gleichung (1.1.7) für den in Gleichung (1.1.9) benötigten Ausdruck

$$\mathcal{R} I_z = R_Q I_z \equiv j(0) \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \frac{3}{2} \frac{(2I+3)}{I^2(2I-1)} I_z \quad (1.1.11)$$

Damit läßt sich in Gleichung (1.1.9) der Exponentialoperator auf $|I_z\rangle$ anwenden und wir erhalten

$$\langle \Delta I_Z \rangle_{t>0} = e^{-R_Q t} \langle \Delta I_Z \rangle_{t=0} \quad (1.1.12)$$

Dies ist in Übereinstimmung mit dem phänomenologischen Ansatz der Blochschen Gleichungen (Abragam, 1961, p44), und der Vergleich mit der dort definierten Spin-Gitter- (oder longitudinalen) Relaxationszeit T_1 ergibt

$$\frac{1}{T_1} = R_Q = \frac{3}{2} \frac{(2I+3)}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 j(0) \quad (1.2.13)$$

Die analoge Überlegung für die Spinkomponenten $I_{\pm}$ führt wegen

$$\begin{aligned} [Q_{20}, [Q_{20}, I_{\pm}]] &= [Q_{2\pm 1}, [Q_{2\mp 1}, I_{\pm}]] = 3a^2 \{12I_Z^2 \mp 12I_Z + 3\} I_{\pm} \\ [Q_{2\pm 2}, [Q_{2\mp 2}, I_{\pm}]] &= [Q_{2\pm 1}, [Q_{2\mp 1}, I_{\pm}]] \\ &= 3a^2 \{-12I_Z^2 \pm 12I_Z - 6 + 4I(I+1)\} I_{\pm} \end{aligned} \quad (1.1.14)$$

$$[Q_{2\mp 2}, [Q_{2\pm 2}, I_{\pm}]] = 0$$

auf das Ergebnis, daß die Spin-Spin- (oder transversale) Relaxationszeit T_2 mit T_1 übereinstimmt, was aufgrund der Annahmen für Flüssigkeiten allgemein gilt (Wangsness und Bloch, 1953, s.a. Pake, 1956) und auch experimentell bestätigt wird (Titman, 1977).

Zusammengefaßt ist die Kernquadrupolrelaxationsrate in einem System, das die genannten drei Voraussetzungen erfüllt, in Übereinstimmung mit Sholl (1967) und Hubbard (1974) gegeben durch

$$R_Q = \frac{3}{2} \frac{(2I+3)}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \langle |V_{20}|^2 \rangle \tau_c \quad (1.1.15)$$

wobei $\langle |V_{20}|^2 \rangle$ die statische EFG-Korrelationsfunktion ist

und die Korrelationszeit τ_c definiert ist durch

$$\tau_c = \int_0^{\infty} dt \frac{\langle V_{20}(t)V_{20} \rangle}{\langle |V_{20}|^2 \rangle} \quad (1.1.16)$$

Die Kernquadrupolrelaxationsrate ist also - abgesehen von einem Vorfaktor, in den nur Kerneigenschaften eingehen - das Produkt aus einer statischen Größe, die die absolute Größe der EFG-Korrelation bestimmt, und einer Größe, in die die Dynamik der Flüssigkeit eingeht und die die zeitliche Dauer der EFG-Korrelation am Kernort bestimmt. Die Berechnung dieser zeitabhängigen Korrelationsfunktion stellt, wie in der Einleitung bereits erläutert, das zentrale Problem der Theorie dar. Bevor wir in Kapitel 2 darauf eingehen, müssen wir zunächst noch einen expliziten Ausdruck für die EFG-Komponente V_{20} angeben.

1.2 Der elektrische Feldgradient (EFG) am Kernort

Der Hamilton-Operator der Wechselwirkung der Kernladungsverteilung, die durch den Ladungsdichteoperator $\tilde{\rho}_K(\vec{r})$ beschrieben wird, mit der gesamten äußeren Ladung ist

$$H_{K,ex} = \int d^3r \int d^3r' \frac{\tilde{\rho}_K(\vec{r} + \vec{r}_0) \tilde{\rho}_{ex}(\vec{r}' + \vec{r}_{ex})}{|\vec{r} - \vec{r}' + \vec{r}_{0ex}|} \quad (1.2.1)$$

($\vec{r}_0$, $\vec{r}_{ex}$ sind die Ortsvektoren eines Probenkerns bzw. der äußeren Ladung in einem raumfesten Koordinatensystem, dessen Nullpunkt nicht notwendigerweise im Probenkern liegt). Wir teilen die äußere Ladung auf in Ionen-(I), Leitungselektro-

nen- (L) und Hüllenelektronen- (H) Anteil

$$\tilde{\rho}_{\text{ex}}(\vec{r}) = \tilde{\rho}_{\text{I}}(\vec{r}) + \tilde{\rho}_{\text{L}}(\vec{r}) + \tilde{\rho}_{\text{H}}(\vec{r}) \quad (1.2.2)$$

Damit lautet Gleichung (1.2.1), wenn wir $\vec{r}_{\text{ex}} = \vec{r}_0$ für Hül-
len- und Leitungselektronenladungsdichte setzen und $\vec{r}_{\text{ex}} = \vec{r}_i$
für N äußere Ionen ($i=1, \dots, N$)

$$\begin{aligned} H_{\text{K,ex}} &= H_{\text{KI}} + H_{\text{KL}} + H_{\text{KH}} \\ &= \sum_{i=1}^N \int d^3r \int d^3r' \frac{\tilde{\rho}_{\text{K}}(\vec{r} + \vec{r}_0) \tilde{\rho}_{\text{I}}(\vec{r}' + \vec{r}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}' + \vec{r}_{0i}|} + \\ &\quad + \int d^3r \int d^3r' \frac{\tilde{\rho}_{\text{K}}(\vec{r} + \vec{r}_0) \tilde{\rho}_{\text{L}}(\vec{r}' + \vec{r}_0)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \\ &\quad + \int d^3r \int d^3r' \frac{\tilde{\rho}_{\text{K}}(\vec{r} + \vec{r}_0) \tilde{\rho}_{\text{H}}(\vec{r}' + \vec{r}_0)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.2.3) \end{aligned}$$

Für einen Wechselwirkungshamiltonian der Form Gleichung
(1.2.1) können wir eine verallgemeinerte Multipolentwicklung
durchführen (siehe Anhang IV)

$$\begin{aligned} H_{\text{K,ex}} &= \sum_{\ell_1 \ell_2 \ell_3=0}^{\infty} \sum_{m_1=-\ell_1}^{+\ell_1} \sum_{m_2=-\ell_2}^{+\ell_2} \sum_{m_3=-\ell_3}^{+\ell_3} C(\ell_1, \ell_2, \ell_3; m_1, m_2, m_3) \cdot \\ &\quad \cdot Y_{\ell_1 m_1}(\Omega_{\vec{r}_{0\text{ex}}}^*) \cdot \int_0^{\infty} dq \, q^{\ell_2 + \ell_3} j_{\ell_1}(qr_{0\text{ex}}) \cdot \\ &\quad \cdot Q_{\ell_2 m_2}^{\text{K}}(q) Q_{\ell_3 m_3}^{\text{ex}*}(q) \quad (1.2.4) \end{aligned}$$

mit den verallgemeinerten Multipolmomenten

$$Q_{lm}^A(q) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} (2l+1)!! \int d^3r \tilde{\rho}_A(\vec{r} + \vec{r}_A) \frac{j_l(qr)}{q^l} Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}}) \quad (1.2.5)$$

($j_l(x)$: sphärische Bessel-Funktion erster Ordnung, siehe Anhang II; $Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}})$: Kugelflächenfunktion, wobei $\Omega_{\vec{r}}$ die zum Ortsvektor $\vec{r}$ gehörige Winkelkoordinate bedeutet).

Zur Berechnung der Kernquadrupolwechselwirkungsenergie

$$H_{K,ex}^{(2)} = H_{KI}^{(2)} + H_{KL}^{(2)} + H_{KH}^{(2)} \quad (1.2.6)$$

beschränken wir uns in Gleichung (1.2.4) auf Terme mit $l_2 = 2$ und beachten, daß für kleine Ausdehnung der Kernladungsverteilung $Q_{2m_2}^K(q)$ unabhängig von q ist (siehe Anhang IV, Gleichung AIV.7). Unter der Annahme, daß es sich bei den äußeren Ionen um punktförmige Ladungen handelt (Z^* : Valenz)

$$\tilde{\rho}_I(\vec{r}) = Z^* e \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (1.2.7)$$

läßt sich der Ionenanteil der Kernquadrupolwechselwirkungsenergie $H_{KI}^{(2)}$ berechnen. (Man beachte, daß diese - allgemein gemachte - Annahme eine Vereinfachung der tatsächlichen Verhältnisse darstellt, denn die der Probe benachbarten Ionen können strenggenommen nicht als punktförmig aufgefaßt werden.) Man erhält mit Gleichung (1.2.7) aus Gleichung (1.2.5) für das verallgemeinerte Multipolmoment

$$Q_{l_3 m_3}^I = Z^* e \delta_{l_3 0} \delta_{m_3 0} \quad (1.2.8)$$

unabhängig von q und aus Gleichung (AIV.6) für den Entwicklungskoeffizienten

$$C(l_1, 2, 0; m_1, m_2, 0) = \frac{4}{\sqrt{45\pi}} (-1)^{m_1} \delta_{l_1 2} \delta_{m_1, -m_2} \quad (1.2.9)$$

und daher lautet der Ionenanteil der Kernquadrupolwechselwirkungsenergie

$$H_{KI}^{(2)} = \sum_{m=-2}^{+2} Q_{2m}^K \sum_{i=1}^N v_{2m}^{I*}(\vec{r}_{0i}) \quad (1.2.10)$$

mit

$$v_{2m}^I(\vec{r}_{0i}) = \sqrt{\frac{4\pi}{45}} \frac{3}{r_{0i}^3} z^* e y_{2m}(\Omega_{\vec{r}_{0i}}) \quad (1.2.11)$$

Dabei wurde die Integration Gleichung (AII.15) benutzt.

Das Ergebnis Gleichung (1.2.10) interpretieren wir in der üblichen Weise als Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem Feldgradienten der Ionenladungen.

Die Anteile $H_{KL}^{(2)}$ und $H_{KH}^{(2)}$ in Gleichung (1.2.6) wollen wir berechnen, indem wir sie näherungsweise durch ihre Erwartungswerte bezüglich der Elektronenvariablen ersetzen. Die Mittelung über die Elektronen bedeutet, daß wir uns bei der Berechnung des EFG am Kernort auf die Angabe eines effektiven Potentials beschränken, das von den Ionen erzeugt wird und bei dem die Elektronen nur indirekt als Abschirmung bzw. Verstärkung des nackten Ionenpotentials eingehen. Die Berechtigung zu dieser Näherung nehmen wir aus den unterschiedlichen Zeitskalen der Bewegung von Ionen und Elektronen (zur direkten Berücksichtigung der Elektronen siehe Mitchell, 1957; Knight, Berger und Heine, 1959; Obata, 1963, 1964; Lodge, 1976). Diese Erwartungswerte werden wir nun im Formalismus der Antworttheorie (siehe Anhang III) berechnen.

Dazu teilen wir den Hamilton-Operator der Gesamtenergie des Systems von Probenkern und äußeren Ladungsverteilungen in einen ungestörten Anteil H_0 und einen Störterm H' auf:

$$H_0 = H_{KI} + H_{KH}^{(0)} + H_{el}^{(kin)} \quad (1.2.12)$$

Dabei bedeutet $H_{el}^{(kin)}$ die kinetische Energie der (ungestörten) Elektronen und $H_{KH}^{(0)}$ den Monopolterm ($l_2 = 0$) der verallgemeinerten Multipolentwicklung, der die ungestörte Hüllenelektronenverteilung festlegt.

Der Operator

$$H' = H_{KL}^{(2)} + H_{KH}^{(2)} + H_{LI}^{(2)} + H_{HI}^{(2)} + H_{HL}^{(2)} \quad (1.2.13)$$

stellt dann die Störung des betrachteten Systems von Hüllenelektronen und Leitungselektronen bei Anwesenheit eines Proben-Kernquadrupolmoments und äußeren Ladungen dar. (Dabei haben wir uns zur Vereinfachung bereits an dieser Stelle auf den Quadrupolanteil in H' beschränkt, da Multipole $l_2 \neq 2$ zur Berechnung der Erwartungswerte nicht beitragen.) Wir wollen für alle Anteile von H' eine verallgemeinerte Multipolentwicklung durchführen.

Da $\vec{r}_{KH} = \vec{r}_{KL} = \vec{r}_0 - \vec{r}_0 = 0$, ist $l_1 = m_1 = 0$ für $H_{KH}^{(2)}$ und $H_{KL}^{(2)}$. Man findet

$$C(0, 2, l_3; 0, m_2, m_3) = \frac{4}{45\sqrt{\pi}} \delta_{l_3 2} \delta_{m_2 m_3} \quad (1.2.14)$$

und damit für den Wechselwirkungshamiltonian von Kernquadrupolmoment mit Hüllen-/Leitungselektronen

$$H_{K, H/L}^{(2)} = \sum_{m=-2}^{+2} Q_{2m}^K V_{2m}^{H/L*} \quad (1.2.15)$$

mit

$$v_{2m}^{H/L} = \frac{2}{45\pi} \int_0^\infty dq q^4 Q_{2m}^{H/L}(q) \quad (1.2.16)$$

Für $H_{H/L,I}^{(2)}$ folgt aus Gleichung (1.2.4) mit den Gleichungen (1.2.7) bis (1.2.9)

$$H_{H/L,I}^{(2)} = \sum_{m=-2}^{+2} \sum_{i=1}^N v_{2m}^{I*}(\vec{r}_{0i}) \frac{r_{0i}^3}{3} \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq q^2 j_2(qr_{0i}) Q_{2m}^{H/L}(q) \quad (1.2.17)$$

und für den letzten Beitrag zu Gleichung (1.2.13) finden wir mit Gleichung (1.2.14)

$$H_{HL}^{(2)} = \frac{2}{45\pi} \sum_{m=-2}^{+2} \int_0^\infty dq q^4 Q_{2m}^H(q) Q_{2m}^{L*}(q) \quad (1.2.18)$$

Mit Hilfe des Störhamiltonians H^0 aus den Gleichungen (1.2.13), (1.2.15), (1.2.17) und (1.2.18) sind wir nun in der Lage, die Hüllen- und Leitungselektronenbeiträge zur Kernquadrupelwechselwirkung in Gleichung (1.2.6) über die Antworttheorie (Anhang III) durch ihre Erwartungswerte zu berechnen. Wenden wir uns zunächst dem Leitungselektronenbeitrag zu, so haben wir in linearer Antwort (Gleichung (AIII.17))

$$\begin{aligned} \langle H_{KLI}^{(2)} \rangle_{el} &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt e^{-0t} \langle [H_{KL}^{(2)}(t), H^0] \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt e^{-0t} \langle [H_{KL}^{(2)}(t), H_{LI}^{(2)}] \rangle \end{aligned} \quad (1.2.19)$$

($\langle \dots \rangle_{el}$: Erwartungswert bezüglich der Elektronenvariablen; wir werden den Index $_{el}$ in Zukunft weglassen, wenn eine Verwechslung mit den thermischen Mittelwerten der übrigen Kapitel nicht möglich ist.) Dabei wurde ein Term vernach-

lässt, der quadratisch im Kernquadrupolmoment ist ($Q \approx 10^{-8} \text{Å}^2$); die restlichen beiden Terme sind Null, da die Erwartungswerte von $\langle Q_{2m}^H \rangle$ und $\langle Q_{2m}^L \rangle$ bezüglich der ungestörten Elektronenverteilung verschwinden.

Wir setzen nun $H_{KL}^{(2)}$ und $H_{LI}^{(2)}$ aus Gleichung (1.2.15) bzw. (1.2.17) in Gleichung (1.2.19) ein und erhalten als Ergebnis der Rechnung (siehe auch Anhang V)

$$\langle H_{KLI}^{(2)} \rangle = \sum_{m=-2}^{+2} Q_{2m}^K V_{2m}^{LI*} \quad (1.2.20)$$

mit

$$V_{2m}^{LI} = - \sum_{i=1}^N V_{2m}^I(\vec{r}_{0i}) \frac{r_{0i}^3}{3} \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq q^2 j_2(qr_{0i}) G(q) \quad (1.2.21)$$

Dabei wurde die Rotations- und Translationsinvarianz der ungestörten Leitungselektronenssuszeptibilität

$$\chi^L(|\vec{r} - \vec{r}'|) = \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt e^{-0t} \langle [\tilde{\rho}_L(\vec{r}, t) \tilde{\rho}_L(\vec{r}')] \rangle \quad (1.2.22)$$

(siehe Anhang V) und die Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen (Messiah, 1961, p.495) ausgenutzt, so daß

$$G(q) = \frac{4\pi}{q^2} \frac{\chi^L(q)}{V} \quad , \quad (1.2.23)$$

wobei $\chi^L(q)$ die Fourier-Transformierte von $\chi^L(|\vec{r} - \vec{r}'|)$

ist. (Man beachte, daß $\frac{4\pi Z^*e}{q^2}$ die Fourier-Transformierte des Coulomb-Potentials $\frac{Z^*e}{r}$ ist.)

Die Funktion $G(q)$ wird näherungsweise berechnet, indem man die Suszeptibilität der Leitungselektronen $\chi^L(q)$ durch die des quasifreien Elektronengases $\chi^{(0)}$ (korrigierte Random-Phase-Approximation) und das Coulomb-Potential zwischen Ionen und Leitungselektronen durch ein Pseudopotential nach Ashcroft (1966, 1969) ersetzt. (Einzelheiten zur Parameterwahl werden am Ende des Kapitels erläutert.)

Nachdem wir nun die Beiträge der Kern-Ionen- und der Kern-Leitungselektronenwechselwirkung zum Kernquadrupolhamiltonian berechnet haben, wenden wir uns dem verbleibenden Term der Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit den Hüllenelektronen in Gleichung (1.2.6) zu:

$$\langle H_{KHI}^{(2)} \rangle = - \frac{1}{\hbar} \int_0^\infty dt e^{-0t} \langle [H_{KH}^{(2)}(t), H_{HI}^{(2)}] \rangle \quad (1.2.24)$$

Dabei gelten die gleichen Bemerkungen wie zu Gleichung (1.2.19). Setzen wir die Gleichungen (1.2.15) und (1.2.17) in Gleichung (1.2.24) ein, so erhalten wir als Ergebnis der Rechnung (siehe auch Anhang V)

$$\langle H_{KHI}^{(2)} \rangle = \sum_{m=-2}^{+2} Q_{2m}^K V_{2m}^{HI*} \quad (1.2.25)$$

mit

$$V_{2m}^{HI} = - \sum_{i=1}^N V_{2m}^I(\vec{r}_{0i}) \frac{r_{0i}^3}{3} \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq q^2 j_2(qr_{0i}) r(q) \quad (1.2.26)$$

Dabei wurde die Rotationsinvarianz der Hüllenelektronenssuszeptibilität (siehe Anhang V)

$$\chi^H(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt e^{-0t} \langle [\tilde{\rho}_H(\vec{r}, t), \tilde{\rho}_H(\vec{r}')] \rangle \quad (1.2.27)$$

sowie wie oben die Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen benutzt, so daß

$$r(q) = \frac{4\pi}{q^2} \int_0^\infty \frac{dq'}{(2\pi)^3} q'^2 \chi_2^H(q, q') \quad (1.2.28)$$

wobei $\chi_2^H(q, q')$ das zweite Moment der Fouriertransformierten von $\chi^H(\vec{r}, \vec{r}')$ ist (siehe auch Anhang V).

Es besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen der Funktion $r(q)$ und Sternheimers Abschirmfunktion $\gamma(r)$. Nach Foley, Sternheimer und Tycko (1954) gibt $|\gamma(r)|$ den Proportionalitätsfaktor des Hüllenbeitrags zum reinen Ionenbeitrag des EFG am Kernort an. Wir erhalten daher aus Gleichung (1.2.26)

$$\gamma(r_{0i}) = \frac{r_{0i}^3}{3} \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq q^2 j_2(qr_{0i}) r(q) \quad (1.2.29)$$

Die Funktion $qr(q)$ ist gerade die Hankeltransformierte der Ordnung 5/2 der Funktion $\frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{3}{r_{0i}^2} \gamma(r_{0i})$ (siehe Anhang II).

Die Umkehrung lautet

$$r(q) = 3 \int_0^{\infty} \frac{dr}{r} j_2(qr) \gamma(r) \quad (1.2.30)$$

und gestattet es, die Funktion $r(q)$ aus der bekannten Funktion $\gamma(r)$ (Foley, Sternheimer und Tycko, 1954; Lauer, Marathe und Trautwein, 1979) zu berechnen. Für Wasserstoff wurden $\gamma(r)$ und $r(q)$ von Krieger (1983) analytisch aus den Wasserstoffwellenfunktionen berechnet.

Wir haben nun die elektronischen Erwartungswerte der Hüllen- und Leitungselektronenbeiträge zum Kernquadrupolhamiltonian Gleichung (1.2.6) in linearer Antwort berechnet (Gleichungen (1.2.20) und (1.2.25)). Wir erhalten jedoch zusätzliche Beiträge linear im Kernquadrupolmoment Q_{2m}^K und linear in Hüllen- und Leitungselektronenbeiträgen $Q_{2m}^{H/L}(q)$, wenn wir quadratische Antwortterme berücksichtigen (siehe Anhang III und V). Die beiden nichtverschwindenden Terme linear in Q_{2m}^K sind

$$\begin{aligned} \langle H_{KHLI}^{(2)} \rangle = & \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^{\infty} dt \int_0^{\infty} dt' e^{-0.2(t+t')} \langle [H_{KH}^{(2)}(t), H_{HL}^{(2)}], H_{LI}^{(2)}(-t') \rangle + \\ & + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^{\infty} dt \int_0^{\infty} dt' e^{-0.2(t+t')} \langle [H_{KL}^{(2)}(t), H_{LH}^{(2)}], H_{HI}^{(2)}(-t') \rangle \end{aligned} \quad (1.2.31)$$

Setzen wir die Hamilton-Operatoren (1.2.15), (1.2.17) und (1.2.18) in Gleichung (1.2.31) ein, so erhalten wir als Ergebnis der Rechnung (Anhang V)

$$\langle H_{KHLI}^{(2)} \rangle = \sum_{m=-2}^{+2} Q_{2m}^K [V_{2m}^{HLI*} + V_{2m}^{LHI*}] \quad (1.2.32)$$

mit

$$\begin{aligned}
 v_{2m}^{\text{HLI}} &= \sum_{i=1}^N v_{2m}^{\text{I}}(r_{0i}^+) \frac{r_{0i}^3}{3} \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dq \, q^2 j_2(qr_{0i}) r(q) G(q) \\
 v_{2m}^{\text{LHI}} &= \sum_{i=1}^N v_{2m}^{\text{I}}(r_{0i}^+) \frac{r_{0i}^3}{3} \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dq \, q^2 j_2(qr_{0i}) \cdot \\
 &\quad \cdot \frac{4\pi}{q^2} \int_0^{\infty} \frac{dq'}{(2\pi)^3} q'^2 \chi_2^{\text{H}}(q, q') G(q') \quad . \quad (1.2.33)
 \end{aligned}$$

Man beachte, daß zur Berechnung des letzten Terms die Kenntnis der Hüllenabschirmfunktion $r(q)$ nicht mehr ausreicht, sondern daß ein expliziter Ausdruck für die Hüllenelektronen-suszeptibilität benötigt wird (für Wasserstoff siehe Krieger, 1983). Im Anhang V stellen wir eine Beziehung zu der von Lodge (1976) eingeführten Funktion $\beta(r)$ her.

Fassen wir nun die Gleichungen (1.2.6), (1.2.10), (1.2.20), (1.2.25) und den ersten Term von (1.2.32) zusammen, so erhalten wir für die Kernquadrupolwechselwirkungsenergie

$$H_{K, \text{ex}}^{(2)} = \sum_{m=-2}^{+2} Q_{2m}^K v_{2m}^* \quad (1.2.34)$$

mit

$$v_{2m} = \sqrt{\frac{4\pi}{45}} z^* e \sum_{i=1}^N y_{2m}(\Omega_{r_{0i}}^+) \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dq \, q^2 j_2(qr_{0i}) [1-G(q)] [1-r(q)] \quad (1.2.35)$$

(Es wurde wieder die Integral Gleichung (AII.15) verwendet.) Diese Form des EFG in Metallen ist in Übereinstimmung mit den Betrachtungen von Raghavan, Kaufmann und Raghavan (1975), die aufgrund einer Zusammenstellung von experimentellen Daten einen EFG am Kernort der Form

$$V = V_{\text{ion}}(1 - \gamma_{\infty})(1 - K) + \text{Korrekturterme} \quad (1.2.36)$$

vermutet hatten. Für einen genügend großen Abstand r_{0i} der Ionen vom Kernort erhalten wir aus Gleichung (1.2.30) unter Benutzung des Integrals (AII.13)

$$\lim_{q \rightarrow 0} r(q) = \gamma_{\infty} \quad (1.2.37)$$

und der Vergleich von Gleichung (1.2.36) mit Gleichung

$$(1.2.35) \text{ ergibt } K = \frac{r_{0i}^3}{3} \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dq \, q^2 j_2(qr_{0i}) G(q). \text{ Da wir}$$

nun aber das Probenion eben nicht als punktförmig ansehen können und die Wechselwirkung des Kerns mit den äußeren Ladungen von der Hüllenausdehnung abhängt, ist diese Übereinstimmung nur als qualitativ zu bezeichnen. Gleichung (1.2.35) bestätigt jedoch den negativen Leitungselektronenbeitrag zum Feldgradienten (Mohapatra, Singal, Das und Jena, 1972).

Lodge (1976) gelangte in seinen Betrachtungen im Rahmen der konventionellen Störungstheorie zu ähnlichen Ergebnissen wie den hier dargelegten (siehe auch Anhang V). Durch Verwendung der verallgemeinerten Multipolentwicklung und der Darstellung im k -Raum konnten wir nicht nur Rechnung und Ergebnis übersichtlicher gestalten, sondern durch die Beschränkung auf ein effektives Potential auch auf einfache Weise einer direkten numerischen Auswertung zuführen.

Dazu wollen wir die Anwendung von Gleichung (1.2.35) auf die Berechnung des EFG-Potentials von Rubidium diskutieren. Wir schreiben (wegen des Ergebnisses Gleichung (1.1.15)) können wir uns auf $m=0$ beschränken)

$$\begin{aligned}
 v_{20} &= \sum_{i=1}^N y_{20}(\vec{r}_{0i}) \frac{u_2(r_{0i})}{r_{0i}^2} \\
 &= \int d^3r \int d^3r' y_{20}(\vec{r} - \vec{r}') \frac{u_2(|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \cdot \rho_0(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \quad (1.2.38)
 \end{aligned}$$

wobei

$$\rho_0(\vec{r}) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (1.2.39a)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (1.2.39b)$$

die Anzahldichte des Kerns bzw. der Ionen ist und (s.a. AVI.5)

$$u_v(r) = \sqrt{\frac{4\pi}{45}} r^{2v} \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^v u(r) \quad (1.2.40)$$

mit

$$u(r) = z * e \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq j_0(qr) [1 - \Gamma(q)] [1 - G(q)] \quad (1.2.41)$$

Obwohl sich $\Gamma(q)$ nach Gleichung (1.2.25) aus $\gamma(r)$ -Daten (Lauer, Marathe und Trautwein, 1979) berechnen läßt, haben wir aus dem Grund erheblicher numerischer Vereinfachung

$$\Gamma(q) = \gamma_\infty \exp\left(-\left(\frac{q}{q_s}\right)^2\right) \quad (1.2.42)$$

gesetzt, wobei der Parameter q_s (alle verwendeten Parameter siehe Tabelle Anhang I) durch Vergleich mit den durch numerische Hankel-Transformation aus $\gamma(r)$ -Daten ermittelten $\Gamma(q)$ bestimmt wurde (Abb. 1.2.1.a; Abb. 1.2.1.b zeigt den Vergleich der $\gamma(r)$ -Daten mit der Hankel-Transformierten von $q\Gamma(q)$ nach Gleichung (1.2.42), siehe dazu auch Anhang II). Die Verwendung von Gleichung (1.2.42) anstelle von Gleichung (1.2.30) führt nur zu geringen Abweichungen bei kleineren

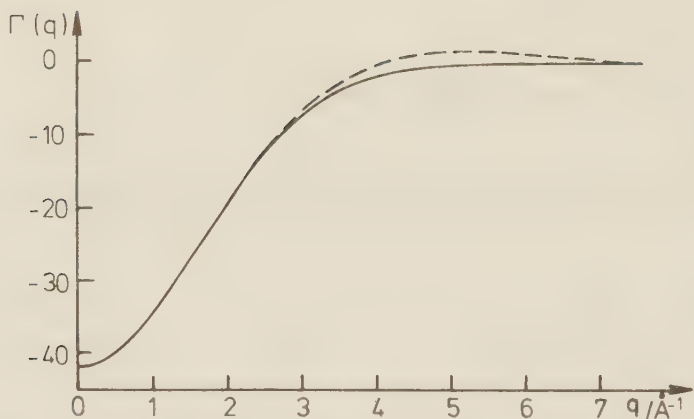


Abb. 1.2.1.a: Die Hüllenabschirmfunktion $\Gamma(q)$ für Rubidium nach Gleichung (1.2.42), durchgezogene Linie, und nach Gleichung (1.2.30) mit den Daten von Lauer, Marathe und Trautwein (1979), gestrichelte Linie

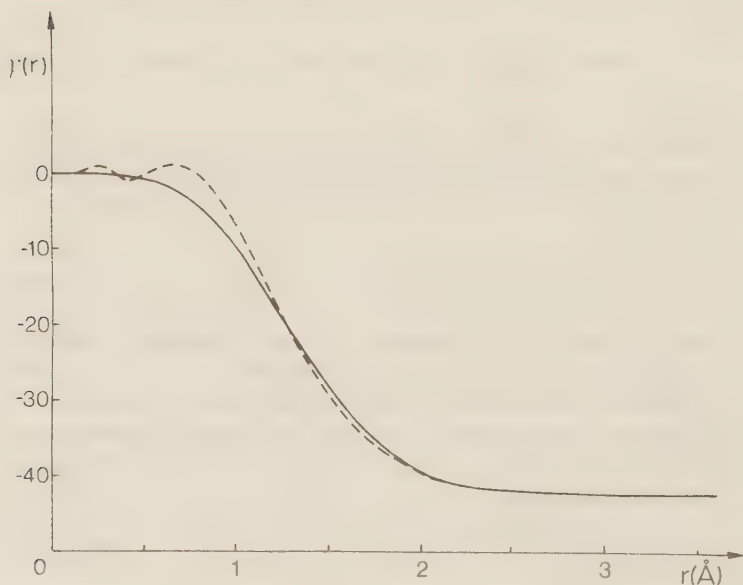


Abb. 1.2.1.b: Sternheimers Hüllenabschirmfunktion $\gamma(r)$ nach Lauer, Marathe und Trautwein (1979), gestrichelte Linie, und nach Gleichung (AII.10), durchgezogene Linie.

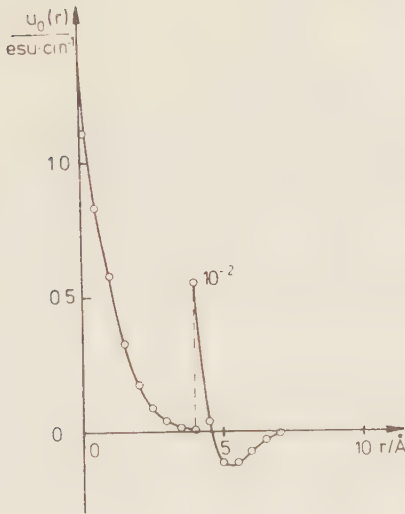


Abb. 1.2.2:

Die EFG-Potentialfunktion $u_0(r)$ für Rubidium. Abweichungen bei Benutzung von Gleichung (1.2.30) anstelle von Gleichung (1.2.42) für $r(q)$ sind durch Kreise gekennzeichnet.

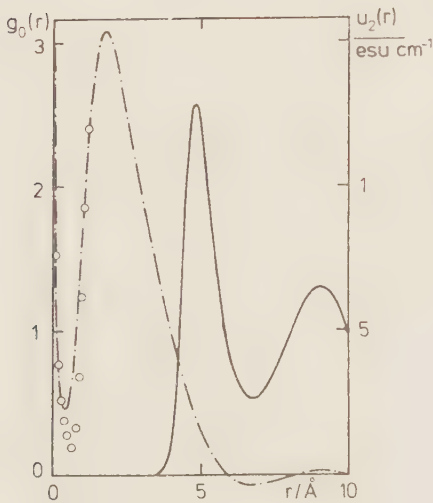


Abb. 1.2.3:

Die EFG-Potentialfunktion $u_2(r)$ für Rubidium (strichpunktiert; Bedeutung der Kreise wie in Abb. 1.2.2) und die Paarkorrelationsfunktion $g_0(r)$ bei $T=319$ K nach Rahman (1974)

Radien in der Berechnung des Potentials (Abb. 1.2.2). In diesem Bereich verschwindet aber die Paarkorrelationsfunktion $g_0(r)$ und wir werden sehen, daß in dieser Arbeit nur das Produkt von Potentialableitungen mit $g_0(r)$ auftritt (Abb. 1.2.3).

In Anlehnung an die Berechnung des interatomaren Paarpotentials für Rubidium von Price, Singwi und Tosi (1970) ist $G(q)$ gegeben durch

$$G(q) = \left[1 - \frac{1}{\epsilon(q;0)} \right] \frac{\phi(q)}{4\pi Z^*e/q^2} \quad (1.2.43)$$

wobei $\phi(q)$ Ashcrofts (1966, 1969) Form des Pseudopotentials

$$\phi(q) = \frac{4\pi Z^*e}{q^2} \cos(qR_c)$$

ist (R_c : "empty core radius") und (Shimoji, 1977)

$$\left[1 - \frac{1}{\epsilon(q;0)} \right] = \frac{g\left(\frac{q}{2k_F}\right) f_P\left(\frac{q}{2k_F}\right)}{\left(\frac{q}{q_{TF}}\right)^2 + g\left(\frac{q}{2k_F}\right) f_P\left(\frac{q}{2k_F}\right)} \quad (1.2.44)$$

(Fermi-Wellenzahl $k_F = (3\pi^2 n_{el})^{1/3}$; Thomas-Fermi-Wellenzahl

$$q_{TF}^2 = \frac{m^*}{m} \frac{4k_F}{\pi a_0} ; \text{ Elektronendichte } n_{el} = Z^*n(T); \text{ Bohr-Radius}$$

$$a_0; \text{ Hartree-Funktion } g(x) = \frac{1}{2} + \frac{1}{4x} (1-x^2) \ln \left| \frac{x+1}{x-1} \right| \cdot f_P(x)$$

ist eine Korrekturfunktion für Austausch- und Korrelations-

effekte $f_P(x) = 1 - A[1 - e^{-Bx}]$, wobei die Parameter A, B von der Dichte $n(T)$ abhängen und tabelliert vorliegen (Singwi, Sjölander, Tosi und Land, 1970). Daten über die

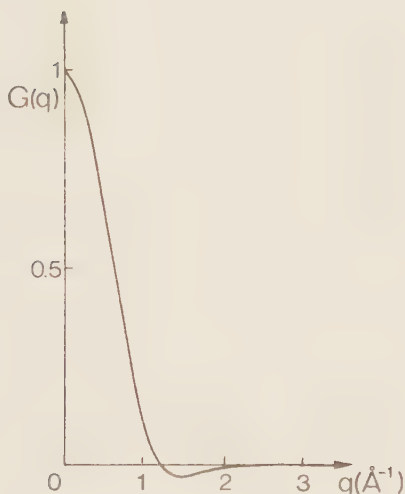


Abb. 1.2.4: Die Leitungselektronenabschirmfunktion $G(q)$ nach Gleichung (1.2.43) für Rubidium.

Temperaturabhängigkeit der Dichte $n(T)$ von Rubidium wurden der Arbeit von Shpil'rain und Yakimovich (1967) entnommen. Der Verlauf der Funktion $G(q)$ ist in Abb. 1.2.4 dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit des EFG-Potentials ist sehr gering, da sie lediglich über die Kubikwurzel in die Fermi-Wellenlänge eingeht; der Vollständigkeit halber und um Vermutungen entgegenzutreten, daß die Temperaturabhängigkeit der Kernquadrupolrelaxation aus dieser Temperaturabhängigkeit des EFG-Potentials stammt, wurde sie in den Rechnungen dennoch berücksichtigt (Abb. 1.2.5; siehe auch Abbildung 8 von Bosse, Quitmann und Wetzell, 1983).

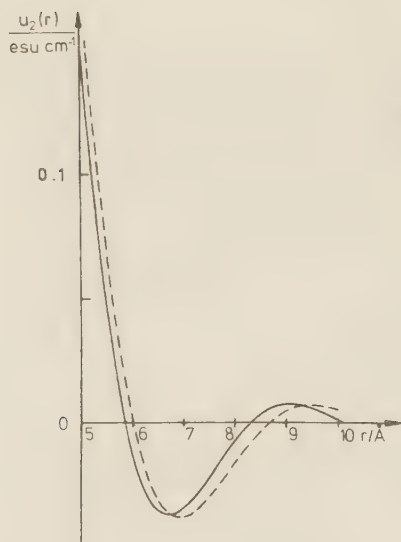


Abb. 1.2.5:

Der Potentialtopf der EFG-Potentialfunktion $u_2(r)$ bei zwei Temperaturen: $T=T_m$ (durchgezogen) und $T=3T_m$ (gestrichelt).

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß die Vernachlässigung der q -Abhängigkeit von $r(q)$ und Ersetzen durch ein konstantes γ_∞ zu einem Fehler in $u_0(r)$ von 100% bei $r=r_0$ und in $u_2(r)$ von 30% führt (Abb. 1.2.6). Dies zeigt deutlich, daß die Abstandsabhängigkeit der Abschirmfunktion $\gamma(r)$ bei der Berechnung von Feldgradienten in flüssigen Metallen keinesfalls vernachlässigt werden darf.

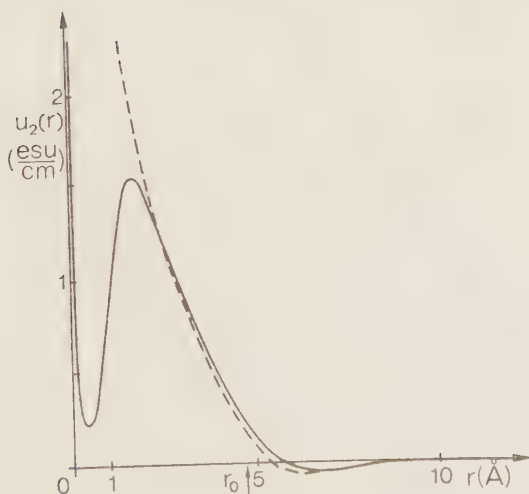
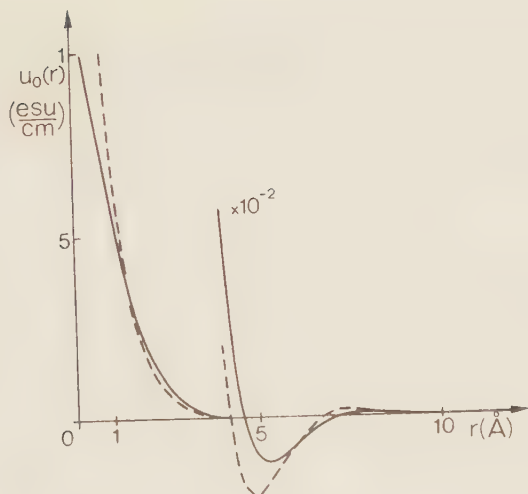


Abb. 1.2.6: Die EFG-Potentialfunktionen $u_0(r)$ und $u_2(r)$ mit abstandsabhängiger Hüllenabschirmung $\gamma(r)$ (durchgezogene Linie) und konstantem Abschirmfaktor γ_∞ (gestrichelt).

Zusammenfassend wollen wir die Formeln zur Berechnung der EFG-Potentialfunktionen aus den Gleichungen (1.2.40) und (1.2.41) unter Benutzung der Formel (AVI.6) übersichtlich zusammenstellen

$$u_0(r) = \sqrt{\frac{4\pi}{45}} z^* e \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dq j_0(qr) [1 - G(q)] [1 - r(q)] \quad (1.2.45)$$

$$u_2(r) = \sqrt{\frac{4\pi}{45}} z^* e \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dq (qr)^2 j_2(qr) [1 - G(q)] [1 - r(q)] \quad (1.2.46)$$

$$u_3(r) = \sqrt{\frac{4\pi}{45}} z^* e \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dq (qr)^3 j_3(qr) [1 - G(q)] [1 - r(q)] \quad (1.2.47)$$

und deren Herleitung noch einmal rückblickend anhand der Abb. 1.2.7 erläutern.

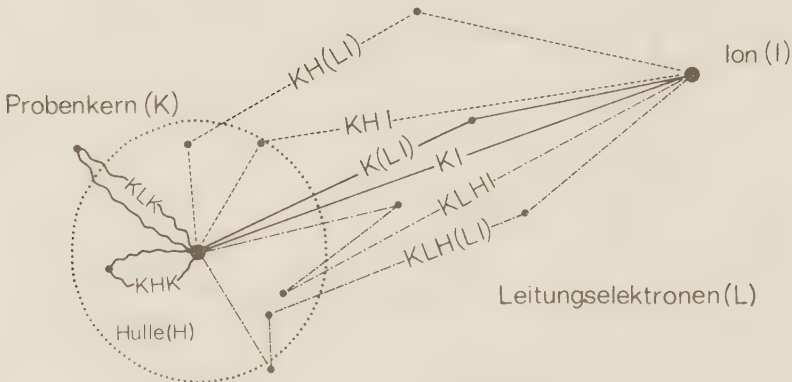


Abb. 1.2.7: Schematische Darstellung der Berechnung der Kernquadrupolwechselwirkungsenergie.

Wir haben zunächst unter Ignorierung der Hülle den Kernquadrupolwechselwirkungshamiltonian zwischen dem Probenkernquadrupolmoment und den von den Ionen (KI) und den Leitungselektronen ($K(LI)$) direkt am Kernort produzierten EFG berechnet (durchgezogene Linien in Abb. 1.2.7). Dabei wurde - wie durch die zusätzlichen Klammern in $K(LI)$ angedeutet - der direkte Leitungselektronen-EFG bereits auf eine Störung des Leitungselektronen-Jelliums durch die Ionen zurückgeführt (Antworttheorie; dabei wird über die elektronischen Variablen gemittelt und der Hamiltonian hängt nur noch vom Ionenabstand r_{0i} ab). Wenn wir nun die Hüllenelektronen hinzunehmen (gestrichelte Linien in Abb. 1.2.7), so geschieht dies ebenfalls unter Berücksichtigung der Störung der Hüllenelektronen durch Ionen (KHI) und Leitungselektronen ($KH(LI)$), wobei wie oben die die Hülle störenden Leitungselektronen erst durch die Ionen aus der Gleichverteilung gebracht werden. Aus diesem Grund ist der Term $KH(LI)$ formal bereits von zweiter Ordnung (quadratische Antwort), während er physikalisch der Gegenpart zum Term KHI ist, der in linearer Antwort berechnet wurde. Es ist daher sinnvoll, an dieser Stelle der Störungstheorie abubrechen, und die numerischen Ergebnisse zeigen auch genau dieses Gegenpart-Verhalten von Ionen-(I) und Leitungselektronen-(LI)Termen (Abb. 1.2.8). Wollten wir nun noch die Störung der Leitungselektronen durch die Hülle berücksichtigen, so müßten wir die Terme KLHI (Störung der Leitungselektronen durch die von den Ionen gestörte Hülle; quadratische Antwort) und KLH(LI) (Störung der Leitungselektronen durch die von den ionisch gestörten Leitungselektronen gestörte Hülle; kubische Antwort) berechnen (strichpunktierte Linie in Abb. 1.2.7). Auf den Term KHLI sind wir bereits in Gleichung (1.2.33) eingegangen; zu seiner Berechnung benötigen wir nicht zur Verfügung stehende Hüllenelektronenssuszeptibilitätsfunktionen. Die Berechnung des Terms KLH(LI) stößt ebenfalls auf Schwierigkeiten (siehe Anhang V). Wir erwarten jedoch keine großen Beiträge von

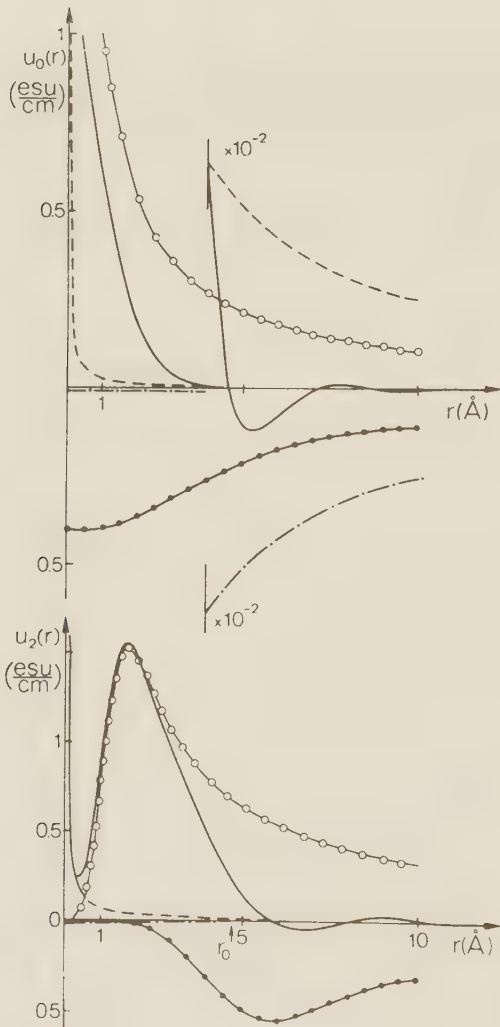


Abb. 1.2.8: Die EFG-Potentialfunktionen $u_0(r)$ und $u_2(r)$ nach Gleichung (1.2.45) und (1.2.46) (durchgezogen).---: Ionenbeitrag; -·-·-: Leitungselektronenbeitrag; o-o-o: Ionen-Hüllenelektronenbeitrag; ●-●-●: Leitungselektronen-Hüllenelektronenbeitrag. Man beachte, daß die Maßstabsteilung nicht für alle Beiträge gilt.

dieser rückkoppelnden Störung der gesamten Leitungselektronenverteilung durch eine Hülle. Ebenfalls vernachlässigt wurden Terme höherer Ordnung im Kernquadrupolmoment (Gleichung (1.2.19); Schlangenlinien in Abb. 1.2.7).

2. Berechnung der EFG-Korrelationsfunktionen

2.1 Die statische EFG-Korrelationsfunktion

Mit dem in Gleichung (1.2.38) aufgestellten Ergebnis für den Feldgradiententensor, der nur noch von den Ionenvariablen abhängt, können wir die statische EFG-Korrelationsfunktion schreiben als

$$\begin{aligned}
 \langle |V_{20}|^2 \rangle &= \left\langle \left[\sum_{i=1}^N Y_{20}(\hat{n}_{\vec{r}_{0i}}) \frac{u_2(r_{0i})}{r_{0i}^2} \right]^2 \right\rangle \\
 &= \int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 d^3r_4 Y_{20}(\hat{n}_{\vec{r}_1 - \vec{r}_2}) Y_{20}(\hat{n}_{\vec{r}_3 - \vec{r}_4}) \frac{u_2(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2} \frac{u_2(|\vec{r}_3 - \vec{r}_4|)}{|\vec{r}_3 - \vec{r}_4|^2} \cdot \\
 &\quad \cdot \langle \rho_0(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \cdot \rho_0(\vec{r}_3) \rho(\vec{r}_4) \rangle \\
 &= n \int d^3r Y_{20}(\hat{n}_{\vec{r}}) \left[\frac{u_2(r)}{r^2} \right]^2 g_0(r) + \\
 &\quad + n^2 \int d^3r d^3r' Y_{20}(\hat{n}_{\vec{r}}) Y_{20}(\hat{n}_{\vec{r}'}) \frac{u_2(r)}{r^2} \frac{u_2(r')}{r'^2} g_0^{(3)}(r, r', |\vec{r} - \vec{r}'|)
 \end{aligned}
 \tag{2.1.1}$$

Dabei wurde für $\rho(\vec{r})$ Gleichung (1.2.39) benutzt, die auftretende Doppelsumme in Terme $i=j$ und $i \neq j$ geteilt (polynomischer Lehrsatz) und die Definitionen der Paar- und Dreiteilchenkorrelationsfunktionen eines Probeneteilchens (Index 0) in einer Flüssigkeit verwendet:

$$\frac{n}{V} g_0(|\vec{r} - \vec{r}'|) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_0) \right\rangle \tag{2.1.2}$$

$$\frac{n^2}{V} g_0^{(3)}(|\vec{r}-\vec{r}'|, |\vec{r}-\vec{r}''|, |\vec{r}'-\vec{r}''|) =$$

$$= \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(\vec{r}-\vec{r}_i) \delta(\vec{r}'-\vec{r}_j) \delta(\vec{r}''-\vec{r}_0) \right\rangle \quad (2.1.3)$$

Wegen der Orthogonalitätsrelation von Kugelflächenfunktionen läßt sich die Winkelintegration im ersten (Zweiteilchen-) Term von Gleichung (2.1.1) schnell ausführen und wir erhalten

$$\langle |V_{20}|^2 \rangle_{(2)} = n \int_0^\infty dr \left[\frac{u_2(r)}{r} \right]^2 \cdot g_0(r) \quad (2.1.4)$$

Der Dreiteilchenterm der statischen EFG-Korrelationsfunktion

$$\langle |V_{20}|^2 \rangle_{(3)} = n^2 \int d^3r d^3r' Y_{20}(\hat{r}) Y_{20}(\hat{r}') \frac{u_2(r)}{r^2} \frac{u_2(r')}{r'^2} \cdot$$

$$\cdot g_0^{(3)}(r, r', |\vec{r}-\vec{r}'|) \quad (2.1.5)$$

läßt sich folgendermaßen berechnen:

Um die Winkelintegration zu ermöglichen, benutzen wir die Rotationssymmetrie der Flüssigkeit und entwickeln die Dreiteilchenkorrelationsfunktion nach Kugelflächenfunktionen

$$g_0^{(3)}(r, r', |\vec{r}-\vec{r}'|) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-2}^{+2} g_{\ell}(r, r') Y_{\ell m}^*(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{r}') \quad (2.1.6)$$

mit den Koeffizienten

$$g_{\ell}(r, r') = 2\pi \int_{-1}^{+1} d\xi P_{\ell}(\xi) g_0^{(3)}(r, r', |\vec{r}-\vec{r}'|)$$

wobei ξ den Kosinus des Winkels zwischen $\vec{r}$ und $\vec{r}'$ bedeutet und $P_{\ell}(\xi)$ Legendre-Polynome sind. Einsetzen und Ausnutzen der Orthogonalität von Kugelflächenfunktionen ergibt

$$\langle |V_{20}|^2 \rangle_{(3)} = n^2 \int_0^\infty dr dr' u_2(r) u_2(r') \cdot$$

$$\cdot \pi \int_{-1}^{+1} d\xi (3\xi^2 - 1) g_0^{(3)}(r, r', |\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (2.1.7)$$

Damit ist die Berechnung der statischen EFG-Korrelationsfunktion auf einfache Integrationen zurückgeführt. Jedoch werden zur Berechnung dieser Integrale als Eingabe nun die Verteilungsfunktionen $g_0(r)$ und $g_0^{(3)}(r, r', |\vec{r} - \vec{r}'|)$ benötigt. Während die Paarverteilungsfunktion $g_0(r)$ aus Experimenten oder Computersimulationen in vielen Fällen bekannt ist, ist dies für die Dreiteilchenkorrelationsfunktion $g_0^{(3)}(r, r', |\vec{r} - \vec{r}'|)$ nicht der Fall. Die einfachste Möglichkeit, diese Funktion näherungsweise darzustellen, geht auf Kirkwood (1935) zurück:

$$g_0^{(3)}(r, r', |\vec{r} - \vec{r}'|) = g_0(r) g_0(r') g(|\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (2.1.8)$$

Diese Näherung besticht durch ihre Einfachheit, über ihre Genauigkeit läßt sich allgemein nichts sagen, da diese sehr davon abhängt, in welchem Zusammenhang (und das heißt meist: in welcher Integration) sie benutzt wird (Luckas, Lucas, Breitenfelder-Manske und Kohler, 1983); Bansal und Bruns (1978) fanden bei der Berechnung von vierten Frequenzmomenten, bei der Integrationen ähnlich der in Gleichung (2.1.7) auftraten, nur geringe Fehler bei Verwendung der Kirkwood-Näherung im Vergleich mit Ergebnissen einer Computersimulation. Aus diesem Grunde und der hier erwähnten Einfachheit wegen werden wir ebenfalls die Kirkwood-Näherung benutzen. Es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Näherung prinzipiell durch aufwendige Computersimulation ersetzbar ist und keine Näherung im Rahmen unserer Flüssigkeitstheorie darstellt. Auf die Möglichkeit, die Kirkwood-Näherung

durch Computersimulationen zu testen, werden wir im vierten Kapitel zurückkommen.

Wir erhalten daher für die statische EFG-Korrelationsfunktion folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 \langle |V_{20}|^2 \rangle &= \langle |V_{20}|^2 \rangle_{(2)} + \langle |V_{20}|^2 \rangle_{(3)} \\
 &= n \int_0^\infty dr \, g_0(r) \left[\frac{u_2(r)}{r} \right]^2 + \\
 &\quad + n^2 \int_0^\infty dr dr' \, g_0(r) u_2(r) g_0(r') u_2(r') \cdot \\
 &\quad \cdot \pi \int_{-1}^{+1} d\xi (3\xi^2 - 1) g(\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr'\xi}) \quad (2.1.9)
 \end{aligned}$$

Neben der Frage der Genauigkeit der Kirkwood-Näherung stellt sich noch folgendes Problem: Es hat sich in allen bisherigen Anwendungen (Sholl, 1974; Warren, 1974; Marsden, Havill und Titman, 1980), so auch den unsrigen, immer wieder gezeigt, daß der Dreiteilchenterm Gleichung (2.1.7) negativ ist.

In einigen Fällen ergab sich sogar eine Überkompensation, so daß $\langle |V_{20}|^2 \rangle < 0$. Es stellt sich daher die Frage, ob sich die Negativität des Dreiteilchenterms allgemein für Flüssigkeiten zeigen läßt und inwieweit dies von der immer vorgenommenen Kirkwood-Näherung abhängt.

Wir wollen nun anhand eines einfachen Arguments plausibel machen, daß der statische EFG-Dreiteilchenterm in einer isotropen Flüssigkeit unabhängig von der Kirkwood-Näherung negativ ist. Dazu schreiben wir Gleichung (2.1.1)

$$\begin{aligned}
\left\langle \left[\sum_{i=1}^N Y_{20}(\Omega_{r_{0i}}^+) \frac{u_2(r_{0i})}{r_{0i}^2} \right]^2 \right\rangle = & \left\langle \sum_{i=1}^N \left[Y_{20}(\Omega_{r_{0i}}^+) \frac{u_2(r_{0i})}{r_{0i}^2} \right]^2 \right\rangle + \\
& + \left\langle \sum_{i \neq j}^N Y_{20}(\Omega_{r_{0i}}^+) Y_{20}(\Omega_{r_{0j}}^+) \frac{u_2(r_{0i}) u_2(r_{0j})}{r_{0i}^2 r_{0j}^2} \right\rangle
\end{aligned}
\tag{2.1.10}$$

Wenn alle $Y_{20}(\Omega_{r_{0i}}^+)$ und $u_2(r_{0i})$ gleiches Vorzeichen hätten, so wäre der Dreiteilchenterm in Gleichung (2.1.10) offensichtlich positiv. Nun können aber sowohl das EFG-Potential $u_2(r)$

als auch die Kugelflächenfunktion $Y_{20}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$

unabhängig voneinander negative Werte annehmen. Da die EFG-Potentialfunktion $u_2(r)$ jedoch negative Beiträge erst im Bereich großer Abstände liefert, die auch betragsmäßig klein sind (siehe Abb. 1.2.3), können wir in dieser Betrachtung $u_2(r) > 0$ bei festem Abstand annehmen. Wir betrachten daher nur noch die Winkelabhängigkeit der statischen EFG-Korrelation und schreiben

$$\begin{aligned}
\left\langle \left[\int d\Omega Y_{20}(\Omega) \rho(\Omega) \right]^2 \right\rangle = & \left\langle \int d\Omega Y_{20}^2(\Omega) \rho(\Omega) \right\rangle + \\
& + \left\langle \int d\Omega d\Omega' Y_{20}(\Omega) Y_{20}(\Omega') [1 - \delta(\Omega - \Omega')] \rho(\Omega) \rho(\Omega') \right\rangle
\end{aligned}
\tag{2.1.11}$$

Die Summe in Gleichung (2.1.10) wurde hier durch eine Integration über eine Winkelverteilungsfunktion $\rho(\Omega)$ ersetzt, die wir nach Kugelflächenfunktionen entwickeln

$$\rho(\Omega) = 1 + \epsilon Y_{20}(\Omega)
\tag{2.1.12}$$

Dabei haben wir uns wegen der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen gleich auf $l=2, m=0$ beschränkt; außerdem sei $\epsilon < 1$, d.h. wir wollen uns auf diejenigen (physikalisch sinnvollen) Verteilungen von Teilchen auf der Kugeloberfläche beschränken, die nicht stark von der Gleichverteilung $\rho(\Omega)=1$ abweichen (für $\rho(\Omega)=1$ ist der Zweiteilchenterm in Gleichung (2.1.11) +1 und der Dreiteilchenterm -1, so daß $\langle |V_{20}|^2 \rangle$ verschwindet). Es ergibt sich dann für den Dreiteilchenterm in Gleichung (1.2.11)

$$\begin{aligned} \langle \int d\Omega d\Omega' Y_{20}(\Omega) Y_{20}(\Omega') \rho(\Omega) \rho(\Omega') [1 - \delta(\Omega - \Omega')] \rangle = \\ = \langle \epsilon^2 \rangle \left(1 - \frac{c}{7}\right) - \langle \epsilon \rangle \frac{4c}{7} - 1 \end{aligned} \quad (2.1.13)$$

($c = \sqrt{\frac{5}{4\pi}}$) Diese Gleichung zeigt also, daß der Dreiteilchenterm immer negativ ist, solange $-0.9 < \epsilon < 1.3$. Dabei handelt es sich bei $\epsilon = 1$ schon um den extremen Fall, daß sich an den Polen der Kugeloberfläche im Mittel etwa doppelt so viele Teilchen befinden wie am Äquator ($\langle \rho(\theta=0) \rangle = 1+c$; $\langle \rho(\theta=\pi/2) \rangle = 1-c/2$ für $\epsilon=1$). Für die in Flüssigkeiten auftretenden Verteilungen von Teilchen ist sicherlich $\epsilon < 1$, so daß nach vorstehendem Argument plausibel ist, warum der Dreiteilchenterm der statischen EFG-Korrelationsfunktion immer negativ ist - unabhängig von der Kirkwood-Näherung, die in diese Argumentation nicht eingegangen ist.

2.2 Korrelationszeit

Um den dynamischen Anteil der Kernquadrupolrelaxationsrate zu bestimmen, ist es notwendig, die in die Korrelationszeit τ_c eingehende zeitabhängige EFG-Korrelationsfunktion

$$v(t) = \langle \hat{V}_{20}(t) \hat{V}_{20} \rangle \quad (2.2.1)$$

(mit der Normierung $\hat{v}_{20} = \frac{v_{20}}{\sqrt{\langle |v_{20}|^2 \rangle}}$) zu berechnen. Wir gehen

dazu in zwei Schritten vor: Zunächst verwenden wir den auf Zwanzig (1961) und Mori (1965) zurückgehenden Projektorformalismus, um eine exakte Umschreibung der Korrelationsfunktion $\phi(t)$ vorzunehmen, an der dann im zweiten Schritt die Modenkopplungs-näherung ansetzt. Wir wollen diese beiden Schritte kurz erläutern.

Im Gegensatz zu der Vorgehensweise der Festkörperphysik, den Gesamthamiltonian eines Systems möglichst auf eine Summe von (fast) unabhängigen "single-mode" Hamiltonians (elementare Anregungen) zu reduzieren, hat es sich in der Theorie der Flüssigkeiten als sinnvoller herausgestellt, kollektive Eigenschaften eines Vielteilchensystems zu betrachten, die gewissen Bewegungsgleichungen gehorchen (siehe dazu Zwanzig, 1972).

Die Bewegungsgleichungen der Hydrodynamik befassen sich mit Variablen (in der Regel Erhaltungsgrößen), die über ein statistisches Ensemble gemittelt sind. Diese Gleichungen lassen sich verallgemeinern, so daß sie auf die Momentanwerte der Variablen jedes einzelnen Ensemblemitglieds anwendbar sind (Langevin-Gleichung), wobei einzusätzlicher Nichterhaltungsterm den fluktuierenden Kräften aufgrund von Zusammenstößen Rechnung trägt. Moris (1965) verallgemeinerte Langevin-Gleichung entsteht aus einer funktionalen Entwicklung dieses Zusatzterms in einer betrachteten erhaltenen Variable $A(t)$ (in unserem Fall ρ_{00}) und Abseparation des linearen Anteils, der als zeitliche Faltung mit einer Gedächtnisfunktion $K(t)$ dargestellt werden kann. Der verbleibende Zusatzterm der fluktuierenden Kräfte kann dann so interpretiert werden, daß er nichtlineare Effekte in $A(t)$ berücksichtigt und solche, die aufgrund einer Kopplung an nicht betrachtete, zusätzliche Erhaltungsgrößen zustande kommen. Dieser Formalismus läßt sich auf die exakte Umschreibung einer Korrelationsfunktion anwenden.

Mori (1965) zeigte, daß das Herausziehen eines linearen Terms einer Betrachtungsweise äquivalent ist, bei der die Variable $A(t)$ auf den Anfangswert $A(0)$ in einem Hilbertraum der dynamischen Variablen projiziert wird. Der fluktuierende Anteil ist dann orthogonal zu den Erhaltungsgrößen (siehe auch Copley und Lovesey, 1975) und entspricht für den Fall, daß man nur eine Variable $A(t)$ betrachtet, gerade der Zeitableitung $\dot{A}(t)$. Die Anwendung eines geeignet gewählten Projektionsoperators bewirkt, daß die mit Erhaltungsgrößen verbundenen, langsam sich ändernden Eigenschaften des Systems herausprojiziert werden - vorausgesetzt, daß der Zusatzterm der fluktuierenden Kräfte tatsächlich keine Kopplung an langsam veränderliche Variable (Erhaltungsgrößen) enthält. Ist dies der Fall, so fällt die Gedächtnisfunktion $K(t)$ schnell mit der Zeit ab und kann z.B. sogar durch eine δ -Funktion genähert werden (bzw. durch eine Konstante im Bild der Fourier-Transformierten).

Ist dies jedoch nicht der Fall (und i.a. wird es mehr als nur eine erhaltene Variable geben), so muß die Kopplung an weitere Erhaltungsgrößen berücksichtigt werden. Dies kann entweder über eine Erweiterung der Projektormethode auf Matrizen oder durch Wiederholung des eben beschriebenen Formalismus für die Gedächtnisfunktion $K(t)$ (Kettenbruchentwicklung) geschehen (Mori, 1965; siehe auch Forster, 1975, Kapitel 5), wodurch die zusätzlichen langsam veränderlichen Größen herausprojiziert werden. Es stellt sich dann erneut die Frage nach einer Näherung für eine Gedächtnisfunktion, die am Ende dieser exakten Umschreibung wieder einen schnellen zeitlichen Abfall aufweisen sollte.

Die Entdeckung von Langzeitanomalien von Korrelationsfunktionen (Alder und Wainwright, 1970) sowie das Versagen der Theorie in der Nähe des kritischen Punktes zeigte, daß die Gedächtnisfunktion i.a. nicht so einfach genähert werden darf. Dies war der Ansatz von mode-mode coupling Theorien für die Gedächtnisfunktion $K(t)$ (siehe die Übersichtsartikel

von Pomeau und Resibois, 1975, sowie von Keyes, 1977). Der Ausgangspunkt dieser Theorien ist die Tatsache, daß Produkte der betrachteten erhaltenen Variablen $A(t)$ ebenfalls wieder Erhaltungsgrößen sind, die allerdings aufgrund der Mori-Konstruktion nicht herausprojiziert werden, so daß die Gedächtnisfunktion $K(t)$ Langzeitcharakter behält. Die Modenkopplungstheorie von Bosse, Götze und Lücke (1978a) berücksichtigt die Kopplung der betrachteten Variablen Dichte $\rho(r)$ und Strom $j(r)$ der Flüssigkeitsteilchen an Produkte $\rho(r)j(r)$ dieser Erhaltungsgrößen.

2.2.1 Exakte Umschreibung der EFG-Korrelationsfunktion

Zur Durchführung der exakten Umschreibung von $\phi(t)$ nach Zwanzig (1961) und Mori (1965) führen wir das in einem Hilbert-Raum der dynamischen Variablen definierte Mori-Skalarprodukt ein, das für zwei dynamische Variable A und B gegeben ist durch

$$(A|B) = \frac{1}{k_B T} \langle \delta A^* \delta B \rangle \quad , \quad (2.2.2)$$

wobei $\delta A = A - \langle A \rangle$ die Fluktuation von A bedeutet und A^* die komplex konjugierte zu A ist. Damit können wir schreiben

$$\phi(t) = (\hat{V}_{20}(t) | \hat{V}_{20}) = (\hat{V}_{20} | e^{-i\hat{L}t} | \hat{V}_{20}) \quad (2.2.3)$$

wobei $\hat{L}$ der Liouville-Operator ist $i \hat{L}|A\rangle = \frac{\partial}{\partial t}|A\rangle$ und

$$|\hat{A}\rangle = \frac{|A\rangle}{\sqrt{\langle A|A\rangle}} \quad . \text{ Wegen der Stationarität } \frac{\partial}{\partial t} \langle A|A\rangle = 0 \text{ und}$$

der Zeitumkehrinvarianz folgt

$$\langle A^* | |A\rangle = 0 \quad (2.2.4)$$

falls A definierte Parität unter Zeitumkehr besitzt.

Im folgenden ist es günstig, die Resolvente (Laplace-Transformierte) $\frac{1}{L-z}$ zum Evolutionsoperator e^{-iLt} zu betrachten.

Dazu gehen wir aus von

$$\begin{aligned}\phi(z) &= \pm i \int_{-\infty}^{\infty} dt \, \theta(\pm t) e^{itz} \phi(t) \quad \text{für } \text{Im } z \gtrless 0 \\ &= (\hat{V}_{20} | \frac{1}{L-z} | \hat{V}_{20}) \quad .\end{aligned}\tag{2.2.5}$$

Mit Hilfe der Fourier-Transformierten

$$\begin{aligned}\phi''(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2} e^{i\omega t} \phi(t) \\ &= (\hat{V}_{20} | \pi \delta(\omega - L) | \hat{V}_{20}) \quad (\phi''(\omega) \text{ reell})\end{aligned}\tag{2.2.6}$$

(wobei in der letzten Gleichung die Spektraldarstellung der δ -Funktion ausgenutzt wurde) läßt sich der EFG-Propagator $\phi(z)$ als Cauchy-Integral (Hilbert-Transformierte) schreiben

$$\phi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \frac{\phi''(\omega)}{\omega - z}\tag{2.2.7}$$

(siehe z.B. den Anhang 2 des Buches von Balescu, 1963, über eine Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften von Cauchy-Integralen). Die Funktion $\phi(z)$ ist analytisch in z mit Ausnahme der Unstetigkeit längs der reellen Achse. Unter Verwendung der Identität (siehe z.B. Messiah, 1961, Anhang A)

$$\frac{1}{\omega - (\omega' \pm i0)} = \text{pp} \frac{1}{\omega - \omega'} + i\pi \delta(\omega - \omega')\tag{2.2.8}$$

(pp: Hauptwert) erhalten wir

$$\phi(z = \omega \pm i0) = \phi'(\omega) \pm i\phi''(\omega)\tag{2.2.9}$$

mit

$$\Phi'(\omega) = \text{pp} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\Phi''(\omega')}{\omega' - \omega} \quad (2.2.10)$$

Dabei hat sich die Notation $\Phi'(\omega)$, $\Phi''(\omega)$ als Bezeichnung für Real- und Imaginärteil von $\Phi(z=\omega \pm i0)$ eingebürgert (Landau und Lifschitz, 1970, Band V, Kapitel XII) und Gleichung (2.2.10) ist die Kramers-Kronig-Relation, die $\Phi'(\omega)$ mit $\Phi''(\omega)$ verknüpft.

Wir definieren nun den Projektor

$$\mathcal{P} = |\hat{V}_{20}\rangle \langle \hat{V}_{20}| \quad (2.2.11)$$

der auf den Zustand $|\hat{V}_{20}\rangle$ projiziert. Q sei der zu $\mathcal{P}$ orthogonale Projektor, so daß $\mathcal{P}|\hat{V}_{20}\rangle = |\hat{V}_{20}\rangle$ und $Q|\hat{V}_{20}\rangle = (1-\mathcal{P})|\hat{V}_{20}\rangle = 0$. $\mathcal{P}|\hat{V}_{20}(t)\rangle$ ist also die Projektion des Zustandes $|\hat{V}_{20}(t)\rangle$ (zur Zeit t) auf den Zustand $|\hat{V}_{20}\rangle$ (zur Zeit $t=0$) (s.a. Forster, 1975, Kapitel 5).

Wir benutzen nun eine Projektoridentität (Messiah, 1961, XXI, § 13)

$$(\mathcal{P}L\mathcal{P} - z - \mathcal{P}LQ \frac{1}{QLQ-z} QL\mathcal{P})\mathcal{P} \frac{1}{L-z} \mathcal{P} = \mathcal{P} \quad (2.2.12)$$

multiplizieren den EFG-Zustand $|\hat{V}_{20}\rangle$ von rechts und links an Gleichung (2.2.12), lösen die Gleichung nach

$$\Phi(z) = \langle \hat{V}_{20} | \frac{1}{L-z} | \hat{V}_{20} \rangle \quad \text{auf und erhalten unter Ausnutzung}$$

der Gleichung (2.2.4) die formale Gleichung

$$\Phi(z) = \frac{-1}{z + K(z)} \quad (2.2.13)$$

mit

$$K(z) = \langle L\hat{V}_{20} | \frac{1}{QLQ-z} | L\hat{V}_{20} \rangle \quad (2.2.14)$$

Man bezeichnet $K(z)$ als Gedächtnisfunktion oder Relaxationskern.

Diese Ausdrücke werden verständlich, wenn wir statt der Resolventen weiterhin die Korrelationsfunktion $\phi(t)$ betrachtet hätten und in analoger Weise (Zwanzig, 1961) statt Gleichung (2.2.13) die folgende verallgemeinerte Langevin-Gleichung erhalten hätten:

$$\frac{d}{dt} \phi(t) = - \int_0^t d\tau K(t-\tau) \phi(\tau) \quad (2.2.15)$$

mit dem Integralkern

$$K(t) = (\hat{L}\hat{V}_{20} | e^{-itQLQ} | \hat{L}\hat{V}_{20}) \quad . \quad (2.2.16)$$

Aus Gleichung (2.2.14) können wir unmittelbar ablesen, daß $K(z)$ dieselben analytischen Eigenschaften wie $\phi(z)$ hat, insbesondere gilt auch

$$K''(\omega) = (\hat{L}\hat{V}_{20} | \pi \delta(\omega - QLQ) | \hat{L}\hat{V}_{20}) \quad (2.2.17a)$$

und

$$K'(\omega) = pp \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{K''(\omega')}{\omega' - \omega} \quad . \quad (2.2.17b)$$

Man könnte also die Schritte der Gleichungen (2.2.11) bis (2.2.14) ganz analog auf $K(z)$ anwenden und erhielte dann (Bosse, Götze, Lücke, 1978a)

$$K(z) = \frac{-(\hat{L}\hat{V}_{20} | \hat{L}\hat{V}_{20})}{z + M(z)} \quad (2.2.18)$$

mit

$$M(z) = (\hat{L}\hat{V}_{20} | \frac{Q}{Q'QLQ - z} | \hat{L}\hat{V}_{20}) \quad (2.2.19)$$

wobei Q' der orthogonale Projektor zu $P' = |\hat{L}\hat{V}_{20}\rangle\langle\hat{L}\hat{V}_{20}|$ ist.

Prinzipiell könnte man diese Überlegung noch beliebig weit fortsetzen (Kettenbruchentwicklung)

$$\phi(z) = \frac{-1}{z + \frac{-(V_{20}|L^2|V_{20})}{z + \dots}} \quad (2.2.20)$$

bevor man abbricht und für den Relaxationskern auf einer Stufe eine physikalisch motivierte Näherung vornimmt.

Wir werden uns hier auf den ersten Schritt beschränken und die Näherung in Gleichung (2.2.14) an $K(z)$ vornehmen, da wir dann auf Ausdrücke geführt werden, die wir in enger Analogie zur Modenkopplungstheorie der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion von Bosse, Götze und Zippelius (1978) behandeln können.

Zur Berechnung der Korrelationszeit τ_c beachte man, daß nach den Gleichungen (1.1.16) und (2.2.6) gilt

$$\tau_c = \phi''(\omega=0) \quad (2.2.21)$$

und weiter aus den Gleichungen (2.2.9), (2.2.13) und dem Analogon von Gleichung (2.2.9) für $K(z=\omega \pm i0)$

$$\begin{aligned} \phi''(\omega) &= \frac{1}{2i} \{ \phi(\omega+i0) - \phi(\omega-i0) \} \\ &= \frac{1}{2i} \left\{ \frac{-1}{\omega + K'(\omega) + iK''(\omega)} - \frac{-1}{\omega + K'(\omega) - iK''(\omega)} \right\} \\ &= \frac{K''(\omega)}{[\omega + K'(\omega)]^2 + [K''(\omega)]^2} \end{aligned} \quad (2.2.22)$$

Da wegen der Zeitumkehrinvarianz $K''(\omega)$ eine gerade Funktion in ω ist (Kadanoff und Martin, 1963) und $K'(\omega)$ daher nach Gleichung (2.2.17b) ungerade in ω ist, gilt $K'(\omega=0) = 0$ und daher

$$\tau_c = \frac{1}{K''(\omega=0)} \quad (2.2.23)$$

Bevor wir nun im nächsten Abschnitt eine Näherung für

$$K''(\omega) = \pi(\hat{L}\hat{V}_{20}|\delta(\omega - Q\hat{L}Q)|\hat{L}\hat{V}_{20}) \quad (2.2.24)$$

vornehmen werden, wollen wir zuvor noch einen expliziten Ausdruck für die Zeitableitung $\hat{L}\hat{V}_{20}$ angeben. Aus der Kontinuitätsgleichung für das Probeneteilchen (Index 0) und die Flüssigkeitsteilchen

$$L\rho(\vec{k}) = -\vec{k} \cdot \vec{j}(\vec{k}) \quad , \quad L\rho_0(\vec{k}) = -\vec{k} \cdot \vec{j}_0(\vec{k}) \quad (2.2.25)$$

mit (siehe auch Gleichung (1.2.39))

$$\begin{aligned} \rho_0(\vec{k}) &= e^{-i\vec{k}\vec{r}_0} \quad , \quad \vec{j}_0(\vec{k}) = \vec{v}_0 e^{-i\vec{k}\vec{r}_0} \\ \rho(\vec{k}) &= \sum_j e^{-i\vec{k}\vec{r}_j} \quad , \quad \vec{j}(\vec{k}) = \sum_j \vec{v}_j e^{-i\vec{k}\vec{r}_j} \end{aligned} \quad (2.2.26)$$

und der im Anhang II bewiesenen Umschreibung

$$V_{20} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} u_{20}(\vec{k}) \rho(\vec{k}) \rho_0(-\vec{k}) \quad (2.2.27)$$

folgt:

$$|LV_{20}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} u_{20}(\vec{k}) \sum_{\alpha=x,y,z} k_\alpha \{ |\vec{j}_0^\alpha(-\vec{k}) \rho(\vec{k}) - |\rho_0(-\vec{k}) \vec{j}^\alpha(\vec{k}) \} \} \quad (2.2.28)$$

Dabei ist $u_{20}(\vec{k})$ die Fourier-Transformierte von

$$u_{20}(\vec{r}) = y_{20}(\vec{r}) \frac{u_2(\vec{r})}{r^2} \quad .$$

2.2.2 Die Modenkopplungs-näherung

Die bisherige exakte Formulierung der Behandlung der zeitabhängigen Korrelationsfunktion $\phi(t)$ ist in Sprech- und Schreibweise von der quantenmechanischen Betrachtungsweise von Anregungen und Übergängen in einem System mit äußerer Wechselwirkung (Messiah, 1961, XXI, §13) geprägt. Dort wird allerdings die Wechselwirkung als kleine Störung betrachtet; diese Annahme ist in einer dichten Flüssigkeit nicht mehr gerechtfertigt. Die Modenkopplungstheorie für einfache klassische Flüssigkeiten (Götze, Lücke, 1975; Bosse, Götze, Lücke, 1978a) gibt daher auch keine streng mathematisch zu rechtfertigende Näherung an (Keyes, 1977), sondern beruht auf der phänomenologischen Analogie zur Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten in der Quantenmechanik (z.B. Fermis goldene Regel, s.a. Gleichung (2.2.24)).

Die Ähnlichkeit der in der Behandlung der Geschwindigkeitsautokorrelation durch Bosse, Götze und Zippelius (1978) auftretenden Ausdrücke zu den Gleichungen (2.2.24) und (2.2.28) legt es nahe, die dort vorgenommene Modenkopplungs-näherung für den Relaxationskern auf unser Problem der Berechnung von Gleichung (2.2.16) analog zu übertragen. Diese Modenkopplungs-näherung besteht aus zwei Schritten (Bosse, Götze, Lücke, 1978a):

1. Der Evolutionsoperator wird näherungsweise dargestellt durch

$$e^{-itQLQ} \approx \rho_2 e^{-itQLQ} \rho_2 \quad (2.2.29)$$

wobei der Projektor ρ_2 auf diejenigen Zerfalls-"Moden" projiziert, die den einfachsten nicht-verschwindenden Überlapp mit $|\hat{L}V_{20}\rangle$ aus Gleichung (2.2.28) haben:

$$\rho_2 = \sum_{\vec{k}} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} |\rho_0(-\vec{k}) \hat{j}^\alpha(\vec{k})| |\rho_0(-\vec{k}) \hat{j}^\beta(\vec{k})| \quad (2.2.30)$$

Dabei wurde ein nicht-verschwindender Überlapp mit dem Zustand $|\rho(-\vec{k}) \hat{j}_0^\alpha(\vec{k})\rangle$ nicht berücksichtigt, da dies auf Dreiteilchenkorrelationen führt und der Einteilchenstrom $\hat{j}_0(\vec{k})$ ohnehin keine Erhaltungsgröße ist.

Damit ergibt sich aus Gleichung (2.2.16) $\left(\sum_{\vec{k}} + \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \right)$

$$K(t) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \sum_{\alpha, \beta}^{xyz} (\hat{V}_{20} |\rho_0(-\vec{k}) \hat{j}^\alpha(\vec{k})|$$

$$(\rho_0(-\vec{k}) \hat{j}^\alpha(\vec{k}) | e^{-itQLQ} | \rho_0(-\vec{k}) \hat{j}^\beta(\vec{k})) \cdot \quad (2.2.31)$$

$$\cdot (\rho_0(-\vec{k}) \hat{j}^\beta(\vec{k}) | \hat{V}_{20})$$

2. Die zeitabhängigen Korrelationen werden faktorisiert (in der Annahme, daß damit auch dem Projektor Q Genüge getan ist)

$$\langle \rho_0^*(\vec{k}) \hat{j}^{\alpha*}(\vec{k}) \rho_0(\vec{k}) \hat{j}^\beta(\vec{k}) \rangle_{t, Q} = \langle \rho_0^*(\vec{k}, t) \rho_0(\vec{k}) \rangle \langle \hat{j}^{\alpha*}(\vec{k}, t), \hat{j}^\beta(\vec{k}) \rangle,$$

so daß

$$K(t) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \sum_{\alpha, \beta}^{x, y, z} (\hat{V}_{20} |\rho_0(-\vec{k}) \hat{j}^\alpha(\vec{k})| \phi_0(k, t) \phi_{\alpha\beta}(k, t) \cdot$$

$$\cdot (\rho_0(-\vec{k}) \hat{j}^\beta(\vec{k}) | \hat{V}_{20}) \quad (2.2.32)$$

mit den Einteilchendichte- und Stromkorrelationsfunktionen

$$\phi_0(k, t) = \langle e^{-i\vec{k} \cdot [\vec{r}_0(t) - \vec{r}_0(0)]} \rangle$$

$$\phi_{\alpha\beta}(\vec{k}, t) = \frac{1}{Nv_{th}^2} \sum_{i,j} \langle v_i^\alpha(t) v_j^\beta(0) e^{i\vec{k} \cdot [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(0)]} \rangle \quad (2.2.33)$$

$$\langle v_i^{\alpha*}(\vec{k}) v_j^\beta(\vec{k}) \rangle = \delta_{\alpha\beta} N v_{th}^2 = N \frac{k_B T}{m} \delta_{\alpha\beta} \quad \text{und} \quad \langle \rho_O^*(\vec{k}) \rho_O(\vec{k}) \rangle = 1,$$

wobei $v_{th} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$ (die thermische Geschwindigkeit bedeutet).

Diese Langzeitznäherung (Faktorisierung) in $K(t)$ bedeutet nun nicht, daß wir auch in $\phi(t)$ eine Langzeitznäherung vorgenommen haben. Das Hochfrequenzverhalten von $\phi(z)$ ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \phi(z) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \frac{\phi''(\omega)}{\omega - z} = \frac{1}{z} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \phi''(\omega) \left[1 + \frac{\omega^2}{z^2} + \dots \right] \\ &= -\frac{1}{z} - \frac{(\hat{L}\hat{V}_{20} | \hat{L}\hat{V}_{20})}{z^3} - \dots \end{aligned} \quad (2.2.34)$$

(Die ungeraden Potenzen von ω entfallen, da $\phi''(\omega)$ gerade ist.) Andererseits ist die Hochfrequenzentwicklung des Kettenbruchs Gleichung (2.2.20)

$$\phi(z) = \frac{-1}{z \left[1 + \frac{-(\hat{L}\hat{V}_{20} | \hat{L}\hat{V}_{20})}{z^2 (1+M(z)/z)} \right]} = -\frac{1}{z} - \frac{(\hat{L}\hat{V}_{20} | \hat{L}\hat{V}_{20})}{z^3} - \dots \quad (2.2.35)$$

(falls $\lim_{z \rightarrow \infty} \frac{M(z)}{z} = 0$). Das bedeutet, daß das Kurzzeitverhal-

halten von $\phi(t)$ unabhängig von der Näherung für den Relaxationskern ist und desto besser wiedergegeben wird, je mehr Kettenbruchschrte man in der Entwicklung Gleichung (2.2.20) berücksichtigt. Da wir nach dem ersten Kettenbruchschrte abbrechen, wird in unserem Fall $\phi(t)$ nur für kurze Zeiten richtig wiedergegeben, was durch die Berücksichtigung langsam fluktuierender Größen in der Modenkopplungs-näherung legitimiert wird. Das Kurzzeitverhalten bleibt aber unabhängig von der vorgenommenen Langzeitnäherung im Relaxationskern $K(z)$.

Damit lautet nun insgesamt die Näherung für die Korrelationszeit

$$\tau_C^{-1} = K''(\omega=0) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \sum_{\alpha, \beta}^{x, y, z} (\hat{V}_{20} | \rho_0(-\vec{k}) \hat{j}^\alpha(\vec{k}))$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2} e^{i0t} \phi_0(k, t) \phi_{\alpha\beta}(\vec{k}, t) \cdot (\rho_0(-\vec{k}) \hat{j}^\beta(\vec{k}) | \hat{V}_{20})$$

(2.2.36)

und wir wollen nun $K''(\omega)$ berechnen.

Dazu führen wir die longitudinalen und transversalen Stromkorrelationsfunktionen

$$\phi_L(k, t) = \sum_{\alpha\beta} \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} \phi_{\alpha\beta}(\vec{k}, t) \quad (2.2.37a)$$

$$\phi_T(k, t) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} \right) \phi_{\alpha\beta}(\vec{k}, t) \quad (2.2.37b)$$

sowie deren Spektralfunktionen $\phi_{L,T}''(k, \epsilon)$ ein, so daß

$$\phi_{\alpha\beta}(\vec{k}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\pi} e^{-i\epsilon t} \left\{ \frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{k^2} \phi_L''(k, \epsilon) + (\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{k^2}) \phi_T''(k, \epsilon) \right\} \quad (2.2.38)$$

Setzen wir nun dies in den Ausdruck für $K''(\omega)$ in Gleichung (2.2.36) ein und nutzen den Faltungssatz (Anhang AII) aus, so erhalten wir

$$\begin{aligned} K''(\omega) &= K_L''(\omega) + 2K_T''(\omega) \\ &= \frac{1}{2\pi^2 n} \int_0^{\infty} dk k^2 [W_L(k) F_L(k, \omega) + 2W_T(k) F_T(k, \omega)] \end{aligned} \quad (2.2.39)$$

mit den Vertexfunktionen

$$W_L(k) = \frac{N}{4\pi} \int d\Omega_{\vec{k}} \left| \sum_{\mu=x}^{y,z} \frac{k^{\mu}}{k} \hat{p}^{\mu}(\vec{k}) \right|^2 \quad (2.2.40a)$$

$$2W_T(k) = \frac{N}{4\pi} \int d\Omega_{\vec{k}} \sum_{\mu=x}^{y,z} |\hat{p}^{\mu}(\vec{k})|^2 - W_L(k) \quad (2.2.40b)$$

und den Faltungsintegralen

$$F_{L,T}(k, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\pi} \phi_O''(k, \epsilon) \phi_{L,T}''(k, \omega - \epsilon) \quad (2.2.41)$$

Die Berechnung der in den Vertexfunktionen $W_{L,T}(k)$ auftretenden Amplitude $\hat{p}^{\mu}(\vec{k}) = (\hat{L}\hat{V}_{20}|\rho_O(-\vec{k})\hat{j}^{\mu}(\vec{k}))$ ist im Anhang VI durchgeführt mit dem Ergebnis

$$\hat{p}^{\mu}(k) = \sqrt{\frac{5\alpha}{N}} \frac{k_{\mu}}{k} \left[(3\delta_{z\mu} - 1) A(k) + \left(3 \frac{k_z^2}{k^2} - 1 \right) B(k) \right] \quad (2.2.42)$$

wobei

$$A(k) = \int_0^{\infty} \frac{dr}{r} g_0(r) [u_2(r) j_1(kr) + u_3(r) \frac{j_2(kr)}{kr}] \quad (2.2.43)$$

$$B(k) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{dr}{r} g_0(r) u_3(r) j_3(kr)$$

und $\alpha = \frac{4\pi v_{th}^2 n^2}{\langle |V_{20}|^2 \rangle} \cdot j_v(x)$ sind sphärische Besselfunktionen

der ersten Art und die EFG-Potentialfunktionen $u_v(r)$ sind in Gleichung (1.2.40) definiert; eine dritte Ableitung des Potentials taucht hier auf, da die Zeitableitung ΔV_{20} über die Kontinuitätsgleichung eine zusätzliche Ortsableitung erzeugt.

Um nun die Winkelintegration in den Vertexfunktionen Gleichung (2.2.40) ausführen zu können, werden zunächst die auftretenden Quadrate ausmultipliziert:

$$\left| \sum_{\mu=x}^{y,z} \frac{k_{\mu}}{k} \hat{p}^{\mu}(\vec{k}) \right|^2 = \frac{16\pi\alpha}{N} Y_{20}^2(\Omega_{\vec{k}}) [A(k) + B(k)]^2$$

$$\sum_{\mu=x}^{y,z} |\hat{p}^{\mu}(\vec{k})|^2 - \left| \sum_{\mu=x}^{y,z} \frac{k_{\mu}}{k} \hat{p}^{\mu}(\vec{k}) \right|^2 =$$

$$= \frac{16\pi\alpha}{N} \left[\sqrt{\frac{5}{16\pi}} Y_{20}(\Omega_{\vec{k}}) + \frac{5}{8\pi} - Y_{20}^2(\Omega_{\vec{k}}) \right] A^2(k)$$

Das Ergebnis der Winkelintegration ergibt dann für die Vertexfunktionen

$$W_L(k) = 4\alpha \cdot [A(k) - B(k)]^2 \quad (2.2.44a)$$

$$W_T(k) = 3\alpha A^2(k) \quad (2.2.44b)$$

(Man beachte, daß $\lim_{k \rightarrow 0} W_{L/T}(k) = 0$.)

Damit ist die Berechnung der Vertexfunktionen auf die Berechnung einfacher Integrale von statischen Eingabefunktionen und dem EFG-Potential zurückgeführt; es bleibt nur noch die Bestimmung der Faltungsintegrale Gleichung (2.2.41) der Einteilchendichte- und der longitudinalen und transversalen Stromkorrelationsfunktionen. Diese sind allerdings nicht allgemein bekannt, so daß wir hier Näherungen angeben müssen. Dies werden wir im nächsten Kapitel behandeln.

Zusammengefaßt liefert die Modenkopplungstheorie der Kernquadrupolrelaxationsrate das Ergebnis

$$R_Q = c \langle |V_{20}|^2 \rangle \tau_C$$

$$\text{mit} \quad \tau_C^{-1} = \int_0^\infty \frac{dk}{2\pi^2 n} k^2 [W_L(k)F_L(k) + 2W_T(k)F_T(k)] \quad (2.2.45)$$

($\langle |V_{20}|^2 \rangle$ aus Gleichung (2.1.11) und die Konstante c aus Gleichung (1.1.15)).

Gleichung (2.2.45) für die EFG-Korrelationszeit in flüssigen Metallen läßt sich dahingehend interpretieren, daß der zeitliche Zerfall von EFG-Korrelationen durch die Kopplung der Probenbewegung an longitudinale und transversale (z.B. Diffusions- und Scher-) Anregungen in der umgebenden Flüssigkeit beschrieben wird. Dabei geben die Vertexfunktionen $W_{L/T}(k)$ die "Zerfallsstärke" im longitudinalen bzw. transversalen "Zerfallskanal" an.

2.3 Stromkorrelationsfunktionen und Faltungsintegrale

Bevor wir die Korrelationszeit τ_c numerisch berechnen können, müssen wir nach Möglichkeiten suchen, die Spektren der Strom- und Einteilchendichtekorrelationsfunktionen $\phi_O''(k, \epsilon)$, $\phi_{L,T}''(k, \epsilon)$ in den Faltungsintegralen

$$F_{L,T}(k, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\pi} \phi_O''(k, \epsilon) \phi_{L,T}''(k, \omega - \epsilon) \quad (2.3.1)$$

anzugeben. Da diese Spektren i.a. nicht bekannt sind, müssen wir einfache Näherungen suchen. Es sei auch hier darauf hingewiesen, daß es sich dabei um "technische" Näherungen handelt, die unabhängig von der oben vorgestellten Modenkopp lungstheorie sind und jederzeit durch Experimente, Simulationen (z.B. Mountain, 1982) oder Berechnungen (z.B. Bosse, Götze und Lücke, 1978b, 1978c) ersetzbar sind.

Das Einteilchendichte-Spektrum der Probe werden wir - außer im Fall der idealen Gas-Näherung - durch die hydrodynamische Form (Forster, 1975)

$$\phi_O''(k, \omega) = \frac{k^2 D_O(T)}{\omega^2 + [k^2 D_O(T)]^2} \quad (2.3.2)$$

nähern. Es ist bekannt (Rahman, 1964; Nijboer und Rahman, 1966; Levesque und Verlet, 1970; siehe auch Abb.3 in Götze und Zippelius, 1976), daß diese Näherung recht gut auch für Wellenzahlen jenseits des ersten Maximums im Strukturfaktor gültig ist. Als Vorgriff auf spätere numerische Resultate sei hier zusätzlich angeführt, daß Zerfälle mit größeren Wellenzahlen, für die Gleichung (2.3.2) nicht mehr gilt, nicht zur k-Integration in τ_c beitragen, da die Vertexfunktionen $W_{L/T}(k)$, die die Zerfallsstärken angeben, in diesem Bereich stark abfallen (siehe Abb. 4.2.2). Für die Tempera-

turabhängigkeit der Diffusionskonstanten D_O des Probenteilchens nehmen wir ein Arrhenius-Gesetz an

$$D_O(T) = \tilde{D}_O e^{-\tilde{T}_O/T} \quad (2.3.3)$$

mit der Aktivierungsenergie $k_B \tilde{T}_O$ und $\tilde{D}_O = \lim_{T \rightarrow \infty} D_O(T)$.

Im Fall des idealen Gases lautet das Einteilchenspektrum (Forster, 1975)

$$\phi_O^{(o)}(k, \omega) = \frac{\sqrt{\pi}}{\omega_k} e^{-\left(\frac{\omega}{\omega_k}\right)^2} \quad (2.3.4)$$

mit $\omega_k = \sqrt{2} v_{th} k$ und der thermischen Geschwindigkeit

$$v_{th} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}.$$

Für die Spektren der longitudinalen und transversalen Stromkorrelationsfunktionen der Flüssigkeit $\phi_{L,T}^{(o)}(k, \omega)$ stehen uns für Rubidium die von Bosse, Götze und Lücke (1978c) mit Hilfe einer Modenkopplungstheorie berechneten Funktionen zur Verfügung, die für den longitudinalen Fall in guter Übereinstimmung mit dem Experiment sind. Leider wurde die Rechnung nur bei einer Temperatur ($T=319$ K) durchgeführt. Um die Temperaturabhängigkeit der Kernquadrupolrelaxationsrate studieren zu können, sind wir also solange auf zusätzliche "technische" Näherungen angewiesen, wie diese Spektren nicht temperaturabhängig gemessen, simuliert oder (etwa im Rahmen der obigen Modenkopplungstheorie) berechnet sind. Für eine grobe Näherung der Flüssigkeitsspektren bieten sich zwei Möglichkeiten an: die Hydrodynamik und das ideale Gas. Es handelt sich deswegen um grobe Näherungen, weil die Hydrodynamik keine mikroskopische Beschreibung von Flüssigkeiten liefert (Gültigkeit nur für kleine Wellenzahlen k und Frequenzen ω , d.h. große Abstände r und Zeiten t),

während die ideale Gastheorie durch das Fehlen von Wechselwirkungen nur für große k , ω gültig ist. Der Bereich mittlerer k , ω einer dichten Flüssigkeit, der sonst in guter Näherung durch die Modenkopplungstheorie beschrieben wird, soll hier noch durch den Versuch einer Interpolation zwischen Hydrodynamik und idealem Gas im Rahmen des Mori-Formalismus diskutiert werden.

a) Hydrodynamik

Wie bereits erwähnt, fallen die Vertexfunktionen $W_{L,T}(k)$ mit wachsenden Wellenzahlen ab; die transversale Funktion $W_T(k)$ hat ihr Maximum bei k -Werten unterhalb von k_0 , während $W_L(k)$ ihr Maximum nahe bei k_0 annimmt (Abb. 4.2.2; k_0 bedeutet die Lage des ersten Maximums im Strukturfaktor; siehe Abb. 3.1.4). Wir verwenden also für das transversale Spektrum die hydrodynamische Form

$$\Phi_T''(k, \omega) = \frac{k^2 \nu}{\omega^2 + [k^2 \nu]^2} \quad (2.3.5)$$

wobei $\nu = \frac{\eta}{nm}$ die kinematische Viskosität ist und η die Scher-

viskosität, für die für Rubidium experimentelle Daten existieren (Andrade da C. und Dobbs, 1952; Weatherford und Johnston, 1964).

Für das longitudinale Spektrum gilt zunächst die exakte Beziehung (Copley und Lovesey, 1975)

$$\Phi_L''(k, \omega) = \frac{\omega^2}{\Omega_0^2(k)} \pi \frac{S(k, \omega)}{S(k)} \quad (2.3.6)$$

$$\text{mit } \Omega_0^2(k) = \frac{(\rho(\vec{k}) | \mathcal{L}^2 | \rho(\vec{k}))}{(\rho(\vec{k}) | \rho(\vec{k}))} = \frac{k^2 v_{th}^2}{S(k)}$$

Für den dynamischen Strukturfaktor $S(k, \omega)$ benutzen wir die Näherung von Vineyard (1958)

$$S(k, \omega) \approx S(k) S_S(k, \omega) \quad (2.3.7)$$

die auch für mittlere Wellenzahlen eine gute Näherung darstellt. Der Einteilchenanteil $S_S(k, \omega)$ ("self part") des dynamischen Strukturfaktors entspricht gerade dem Einteilchendichtespektrum der Probe für den Fall, daß Proben- und Flüssigkeitsteilchen identisch sind

$$S_S(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \phi_O''(k, \omega) \quad . \quad (2.3.8)$$

Aus diesem Grunde können wir mit der gleichen Begründung wie oben auch für den Fall, daß sich Probe und Flüssigkeitsteilchen unterscheiden, die hydrodynamische Näherung

$$\pi S_S(k, \omega) \approx \frac{k^2 D}{\omega^2 + [k^2 D]^2} \quad (2.3.9)$$

verwenden, wobei für die Diffusionskonstante D der Flüssigkeit wieder ein Arrhenius-Gesetz angenommen wird

$$D(T) = \tilde{D} e^{-\tilde{T}/T} \quad . \quad (2.3.10)$$

Damit lautet das longitudinale Stromspektrum nun

$$\phi_L''(k, \omega) = \frac{\omega^2}{\Omega_O^2(k)} \frac{k^2 D}{\omega^2 + [k^2 D]^2} \quad (2.3.11)$$

und wir können die Faltungsintegrale Gleichung (2.3.1) analytisch berechnen. Im transversalen Fall erhalten wir

$$F_T(k, \omega) = \frac{(\Omega_O + \nu) k^2}{\omega^2 + [(\Omega_O + \nu) k^2]^2} \quad (2.3.12)$$

da die Faltung zweier Lorentzlinien wieder eine Lorentzlinie ergibt. Für die longitudinale Faltung haben wir

$$\begin{aligned}
 F_L(k, \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\pi} \phi_O''(k, \epsilon) \frac{k^2 D}{\Omega_O^2(k)} \left\{ 1 - \frac{[k^2 D]^2}{(\omega - \epsilon)^2 + [k^2 D]^2} \right\} \\
 &= \frac{k^2 D}{\Omega_O^2(k)} \left\{ 1 - k^2 D \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\pi} \frac{k^2 D_O}{(\epsilon^2 + [k^2 D_O]^2)} \frac{k^2 D}{([\omega - \epsilon]^2 + [k^2 D]^2)} \right\}
 \end{aligned}
 \tag{2.3.13}$$

Damit verbleibt wieder die Faltung zweier Lorentzlinien und wir erhalten

$$F_L(k, \omega) = \frac{k^2 D}{\Omega_O^2(k)} \left\{ 1 - \frac{k^2 D \cdot k^2 (D + D_O)}{\omega^2 + [k^2 (D + D_O)]^2} \right\} , \tag{2.3.14}$$

Die Gleichungen (2.3.12) und (2.3.14) sind also die Ergebnisse für die Faltungsintegrale der Gleichung (2.2.45) unter der Annahme, daß das Einteilchendichte- und das transversale Stromspektrum von hydrodynamischer Gestalt sind. Bei der Verwendung der Vineyard-Näherung im longitudinalen Stromspektrum sind wir über die Annahmen der reinen Hydrodynamik hinausgegangen. Der Einfachheit halber werden wir im folgenden gelegentlich die so gewonnenen Spektren und Faltungsintegrale mit dem Schlagwort hydrodynamisch belegen und gegebenenfalls mit dem Index (*) versehen:

$$F_T^{(*)}(k, \omega) = \frac{k^2 (D_O + v)}{\omega^2 + [k^2 (D_O + v)]^2}
 \tag{2.3.15}$$

$$F_L^{(*)}(k, \omega) = \frac{k^2 D}{\Omega_O^2(k)} \left\{ 1 - \frac{k^2 D \cdot k^2 (D + D_O)}{\omega^2 + [k^2 (D + D_O)]^2} \right\}$$

b) Ideales Gas

Da das ideale Gas den Fall großer Wellenzahlen k beschreibt, erwarten wir nicht, daß die im Rahmen der idealen Gas-Theorie genäherten Flüssigkeitsspektren eine adäquate Näherung darstellen. Wir beschreiben damit jedoch den anderen Grenzfall als Gegensatz zur Hydrodynamik und können daraus eventuell Schlüsse auf das "wahre" Verhalten ziehen, das für eine dichte Flüssigkeit zwischen Hydrodynamik und idealem Gas liegen sollte.

Die Spektren der Stromkorrelationsfunktionen lauten hier (Forster, 1975)

$$\begin{aligned}\Phi_T''(k, \epsilon) &= \Phi_O''(k, \epsilon) \\ \Phi_L''(k, \epsilon) &= \frac{2\epsilon^2}{\omega_k^2} \Phi_O''(k, \epsilon)\end{aligned}\quad (2.3.16)$$

mit dem Einteilchendichtespektrum $\Phi_O''(k, \epsilon)$ des idealen

Gases aus Gleichung (2.3.4). Damit lassen sich die Faltungsintegrale Gleichung (2.3.1) analytisch berechnen

$$\begin{aligned}F_T(k, \omega) &= \frac{\pi}{\omega_k^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\pi} \exp\left(-\frac{(\omega-\epsilon)^2}{\omega_k^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon^2}{\omega_k^2}\right) \\ &= \frac{\exp\left(-\frac{\omega^2}{2\omega_k^2}\right)}{\omega_k} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\omega_k} \exp\left(-\frac{2\left[\epsilon - \frac{\omega}{2}\right]^2}{\omega_k^2}\right) \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\omega_k} \exp\left(-\frac{\omega^2}{2\omega_k^2}\right)\end{aligned}\quad (2.3.17)$$

und

$$\begin{aligned}
 F_L(k, \omega) &= \frac{2\pi}{\omega_k^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\pi} \exp\left(-\frac{(\omega-\epsilon)^2}{\omega_k^2}\right) \frac{\epsilon^2}{\omega_k^2} \exp\left(-\frac{\epsilon^2}{\omega_k^2}\right) \\
 &= \frac{2}{\omega_k} \exp\left(-\frac{\omega^2}{2\omega_k^2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\omega_k} \frac{\epsilon^2}{\omega_k^2} \exp\left(-\frac{2\left[\epsilon - \frac{\omega}{2}\right]^2}{\omega_k^2}\right) \\
 &= \frac{2}{\omega_k} \exp\left(-\frac{\omega^2}{2\omega_k^2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[x^2 + x \frac{\omega}{\omega_k} + \frac{\omega^2}{4\omega_k^2}\right] \cdot \exp(-2x^2)
 \end{aligned}
 \tag{2.3.18}$$

mit der Substitution $x = \frac{\epsilon - \frac{\omega}{2}}{\omega_k}$. Wegen der Integration

über eine ungerade Funktion entfällt der mittlere Summand in Gleichung (2.3.18), und die verbleibenden elementaren Integrationen ergeben

$$F_L(k, \omega) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{2\omega_k} \exp\left(-\frac{\omega^2}{2\omega_k^2}\right) \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_k}\right)^2\right] \quad (2.3.19)$$

Aufgrund der fehlenden Wechselwirkung im idealen Gas tritt hier weder die Diffusionskonstante noch die Viskosität auf und die Temperaturabhängigkeit der idealen Gas-Spektren liegt allein in der in ω_k auftretenden thermischen Geschwindigkeit. Wir werden die Spektren und Faltungsintegrale, die so für das ideale Gas gewonnen wurden, künftig mit dem Index (o) bezeichnen:

$$F_T^{(0)}(k, \omega) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\omega_k} \cdot \exp\left(-\frac{\omega^2}{2\omega_k^2}\right)$$

$$F_L^{(0)}(k, \omega) = \frac{1}{2} F_T^{(0)}(k, \omega) \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_k}\right)^2\right] \quad (2.3.20)$$

c) Interpolation Hydrodynamik - ideales Gas

Hydrodynamik und ideales Gas stellen die beiden Grenzfälle dar, zwischen denen eine "wahre" mikroskopische Theorie der Flüssigkeiten das richtige Verhalten für den mittleren Frequenz- und Wellenzahlbereich liefern sollte. Den Versuch einer solchen mikroskopischen Theorie stellt z.B. die Modenkopplungstheorie und die von Bosse, Götze und Lücke (1978c) berechneten Spektren dar, allerdings erfordert sie einen erheblichen numerischen Aufwand. Daher wollen wir hier versuchen, durch eine einfache Interpolation zwischen Hydrodynamik und idealem Gas zu brauchbaren Ergebnissen zu gelangen, indem wir den Relaxationskern durch eine entsprechend gewählte Konstante nähern (siehe auch die einleitenden Absätze zum Kapitel 2.2).

Wir gehen dabei von der exakten Zwanzig-Mori-Darstellung der Spektren mit der komplexen Frequenz z aus (Details siehe Bosse, Götze und Lücke, 1978c).

$$\Phi_T(k, z) = \frac{-1}{z^2 + k^2 D_T(k, z)} \quad (2.3.21)$$

$$\Phi_L(k, z) = \frac{-z}{z^2 - \Omega_O^2(k) + zk^2 D_L(k, z)} \quad (2.3.22)$$

dabei sind $k^2 D_{L,T}(k,z)$ - ganz analog zu $K(z)$ in Gleichung

(2.2.22) - die Relaxationskerne, für die hier folgende Näherung gelten soll (modifizierte RPA, Bosse und Munakata, 1982)

$$k^2 D_T(k,z) = 2 \frac{\Omega_T^2(k)}{\omega_k^2} k^2 D_T^{(0)}(k, z+i\tau_T^{-1}) \quad (2.3.23)$$

$$k^2 D_L(k,z) = \frac{\Omega_L^2(k) - \Omega_O^2(k)}{\omega_k^2} k^2 D_L^{(0)}(k, z+i\tau_L^{-1})$$

mit den charakteristischen Frequenzen (Hansen und McDonald, 1975, §7.5)

$$\Omega_T^2(k) = v_{th}^2 k^2 + \frac{n}{m} \int d^3 r (1-e^{ikr \cdot z}) g(r) \frac{\partial^2}{\partial r_x^2} u_p(r)$$

$$= v_{th}^2 k^2 + \frac{4\pi n}{3m} \int dr r^2 g(r) \cdot$$

$$\cdot \left\{ u_p''(r) \left[1 - 3 \frac{j_1(kr)}{kr} \right] + \frac{u_p'(r)}{r} [j_2(kr) - 2j_0(kr) + 2] \right\}$$

und

(2.3.24a)

$$\Omega_L^2(k) = 3v_{th}^2 k^2 + \frac{n}{m} \int d^3 r (1-e^{ikr \cdot z}) g(r) \frac{\partial^2}{\partial r_z^2} u_p(r)$$

$$= 3v_{th}^2 k^2 + \frac{4\pi n}{3m} \int dr r^2 g(r) \cdot$$

$$\cdot \left\{ u_p''(r) [2j_2(kr) - j_0(kr) + 1] + 2 \frac{u_p'(r)}{r} \left[1 - 3 \frac{j_1(kr)}{kr} \right] \right\}$$

(2.3.24b)

($u_p'(r)$ und $u_p''(r)$ sind Ableitungen des Paarpotentials).

Die Relaxationskerne $D_{L/T}(k, z)$ sind also so bestimmt, daß wir im Grenzfall großer k, ω die idealen Gas-Funktionen erhalten ($\lim_{k \rightarrow \infty} 2\Omega_T^2(k) = \lim_{k \rightarrow \infty} (\Omega_L^2(k) - \Omega_O^2(k)) = \omega_k^2$) während wir die Parameter $\tau_{L/T}^{-1}$ jetzt so wählen, daß wir im anderen Grenzfall kleiner k, ω die hydrodynamischen Funktionen bekommen (Forster, 1975, und $k^2 D_{L/T}^{(0)}(k, \bar{z}) \rightarrow n_{L/T} \omega_k^2 / \bar{z}$; $n_L = 1/2, n_T = 1$)

$$\lim_{\substack{k \rightarrow 0 \\ z \rightarrow 0}} D_T(k, z) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{-c_T^2}{z + i\tau_T^{-1}} = i \frac{c_T^2}{\tau_T^{-1}} \stackrel{!}{=} i\nu$$

$$\lim_{\substack{k \rightarrow 0 \\ z \rightarrow 0}} D_L(k, z) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{-c_L^2}{z + i\tau_L^{-1}} = i \frac{c_L^2}{\tau_L^{-1}} \stackrel{!}{=} i \left(\frac{4\nu}{3} + \frac{\zeta}{nm} \right) . \quad (2.3.25)$$

Aus dieser Bedingung erhalten wir

$$\tau_T^{-1} = \frac{c_T^2}{\nu} \quad \text{und} \quad \tau_L^{-1} = \frac{c_L^2}{\frac{4}{3}\nu + \frac{\zeta}{nm}} \quad (2.3.26)$$

wobei ζ die Volumenviskosität ist und

$$c_T^2 = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\Omega_T^2(k)}{k^2} ; \quad c_L^2 = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\Omega_L^2(k) - \Omega_O^2(k)}{k^2} . \quad (2.3.27)$$

Wir haben also eine Interpolation zwischen idealem Gas und hydrodynamischer Funktion erreicht, indem wir die modifizierte RPA für die Stromkorrelationsfunktionen nach Bosse und Munakata (1982) benutzt und die Relaxationskerne durch Konstanten $\tau_{L/T}^{-1}$ ersetzt haben ("constant memory-approximation").

Diese Konstanten wurden so gewählt, daß die Stromkorrelationsfunktionen im Grenzfall kleiner k, ω das richtige hydrodynamische Verhalten zeigen, während die Relaxationskerne

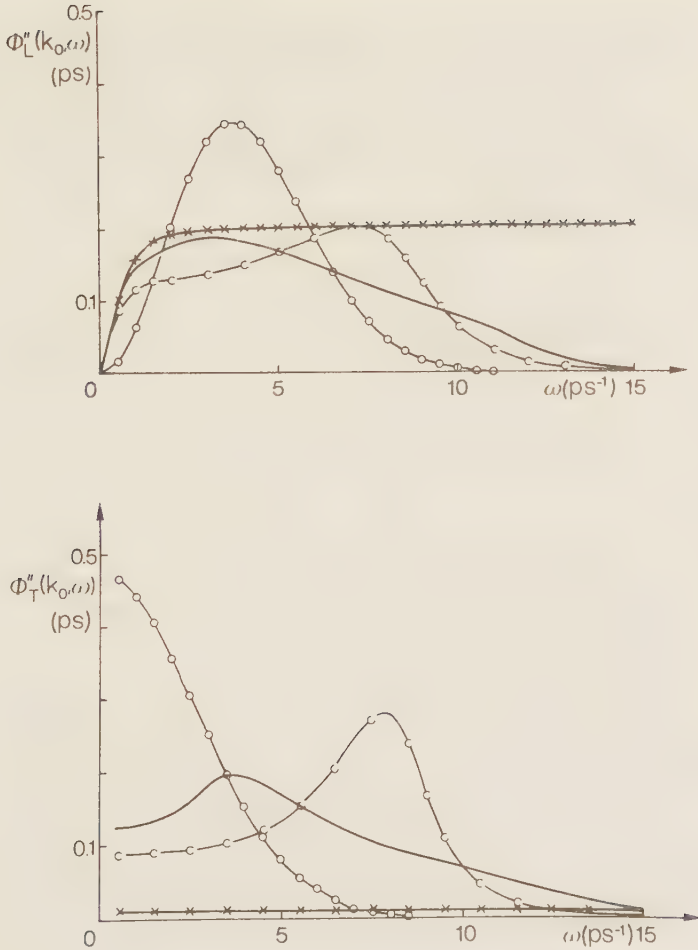


Abb. 2.3.1: Die Spektren der longitudinalen (oben) und transversalen (unten) Stromkorrelationsfunktionen für Rubidium nach Bosse, Götze und Lücke (1978c) (durchgezogen), Hydrodynamik (Sterne), ideales Gas (Kreise) und constant memory (c). k_0 bezeichnet die Lage des ersten Maximums im Strukturfaktor

des ersten Kettenbruchschriffs durch die des idealen Gases genähert werden, womit der andere Grenzfall sichergestellt ist. Die Relaxationskerne $D_{L/T}^{(o)}(k, z)$ des idealen Gases werden durch Umkehrung der Gleichungen (2.3.21) und (2.3.22) durch die Spektren des idealen Gases ausgedrückt, deren komplexe Form wir hier angeben.

$$\phi_O^{(o)}(k, z) = \pm i \frac{\sqrt{\pi}}{\omega_k} w\left(\pm \frac{z}{\omega_k}\right) \quad \text{für } \text{Im } z \gtrless 0$$

$$\phi_T^{(o)}(k, z) = \phi_O^{(o)}(k, z) \quad (2.3.28)$$

$$\phi_L^{(o)}(k, z) = \frac{2}{\omega_k^2} z + \frac{2}{\omega_k^2} z^2 \phi_O^{(o)}(k, z)$$

mit

$$w(z) = e^{-z^2} [1 - \text{erf}(-iz)] \quad (2.3.29)$$

und der Error-Funktion aus Gleichung (AII.11).

d) Vergleich der Näherungen

Im Fall von Rubidium bei einer Temperatur von $T=319$ K und einer Dichte von $n=0.01058 \text{ \AA}^{-3}$ sind wir in der Lage, die verschiedenen Näherungen für die Spektren der Stromkorrelationsfunktionen mit den von Bosse, Götze und Lücke (1978c) berechneten Spektren zu vergleichen (Abb.2.3.1). Für den longitudinalen Fall zeigt sich, daß die Vineyard-hydrodynamische Näherung das Verhalten bei kleinen Frequenzen ganz gut beschreiben kann (nicht jedoch bei großen) und die constant-memory-Näherung nicht die erhoffte Güte erreicht. Die Kurve des idealen Gases liefert wie erwartet ein qualitativ völlig verschiedenes Frequenzverhalten. Für den transversalen Fall sieht man, daß weder Hydrodynamik noch ideales Gas das Spektrum richtig beschreiben, und auch die constant-

memory-Näherung liefert ein abweichendes Frequenzverhalten.

Bei der Berechnung der Faltungsintegrale nach Gleichung (2.3.1) ergibt sich das gleiche Bild (Abb.2.3.2 und Abb. 2.3.3): Die Vineyard-hydrodynamische Näherung Gleichung (2.3.15) ergibt für den Bereich kleiner Frequenzen der longitudinalen Faltung $F_L(k, \omega)$ im gesamten k -Bereich gute Ergebnisse im Vergleich mit der numerischen Berechnung unter Verwendung der Modenkopplungsspektren. Die ideale Gas Form kann in keinem Fall befriedigen, und die hydrodynamische Näherung für den Transversalterm liefert Ergebnisse, die um fast eine Größenordnung zu klein sind - selbst in dem hier nur interessierenden Bereich kleiner Frequenzen.

In der constant-memory-Näherung stimmt zwar die longitudinale Faltung mit der nach Bosse, Götze und Lücke (1978c) überein, die transversale ist jedoch zu niedrig. Man sieht auch, daß Frequenz- und Wellenzahlverhalten der Spektren in dieser Näherung nicht ganz richtig wiedergegeben werden. Offensichtlich liefert eine konstante Gedächtnisfunktion zwar eine bessere Näherung als die Hydrodynamik oder gar das ideale Gas, kann aber eine Modenkopplungsrechnung nicht ersetzen. Aus diesem Grund wurden die Spektren der constant-memory-Näherung auch nicht für andere Temperaturen berechnet.

Da wir zur Berechnung der Korrelationszeit τ_c nur den Grenzwert $\omega=0$ benötigen, schließen wir aus obiger Diskussion, daß die Vineyard-hydrodynamische Näherung für die longitudinalen Spektren ausreichend zu sein scheint, während die Verwendung der hydrodynamischen Faltungsintegrale den transversalen Anteil zum Modenkopplungsintegral Gleichung (2.2.49) um etwa einen Faktor drei unterschätzt.

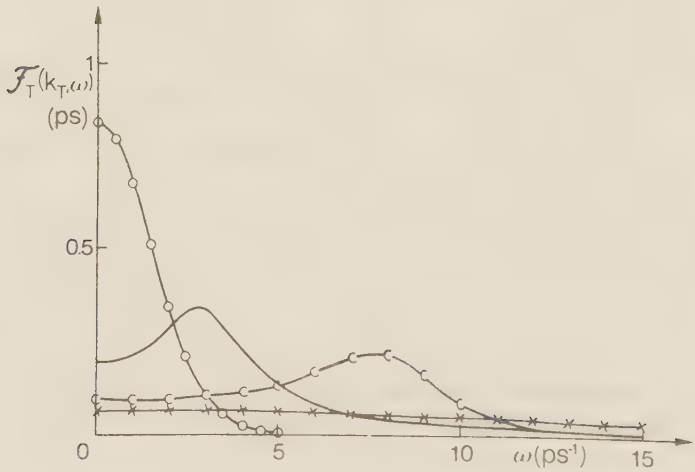
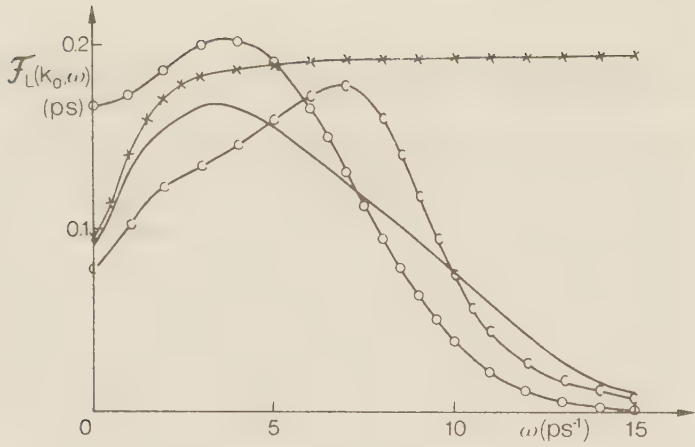


Abb. 2.3.2: Frequenzabhängigkeit der Faltungsintegrale $\mathcal{F}_{L/T}(k, \omega)$
 Bezeichnungen wie in Abb. 2.3.1. $k_T = 0.6 \text{ \AA}$ (ungefähre Lage
 des Maximums in der Vertexfunktion $W_T(k)$)

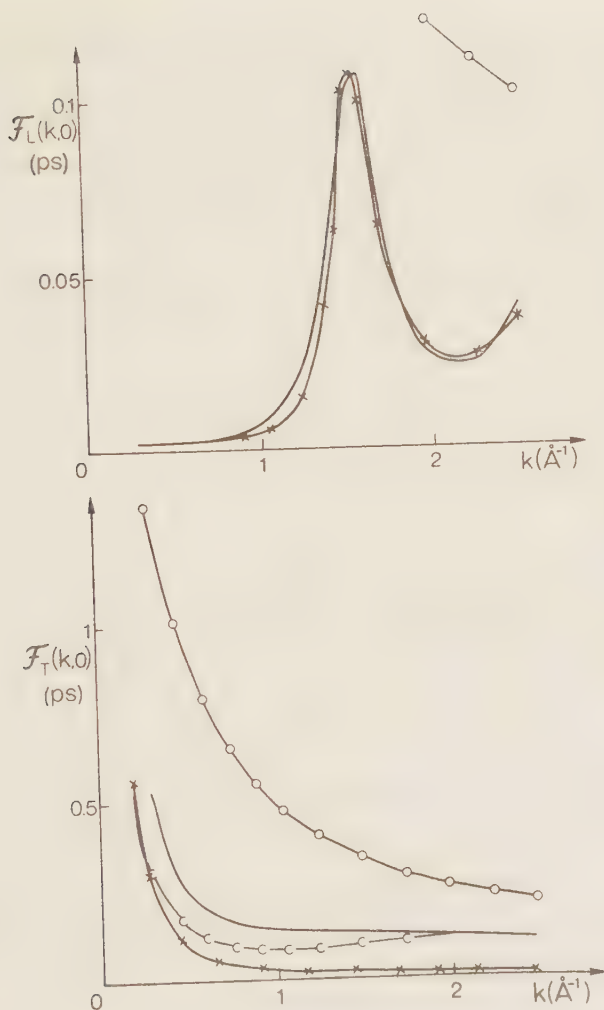


Abb. 2.3.3: Wellenzahlabhängigkeit der Faltungsintegrale bei der Frequenz $\omega=0$. Bezeichnungen wie in Abb. 2.3.1

2.4 Exkurs: Anwendung auf die Diffusionskonstante

Um die Brauchbarkeit der im letzten Kapitel vorgestellten Vineyard-hydrodynamischen Näherung zur temperaturabhängigen Berechnung der Faltungsintegrale zu prüfen, wollen wir sie in diesem Kapitel benutzen, um im Rahmen einer Modenkopplungstheorie die Diffusionskonstante zu berechnen und mit Experimenten zu vergleichen.

Die Diffusionskonstante D_0 eines Probenteilchens in einer Flüssigkeit ist gegeben durch (Bosse, Götze und Zippelius, 1978)

$$D_0 = \int_0^{\infty} dt \psi(t) = \frac{v_{th}^2}{\Omega_{EO}^2} M''(\omega=0) \quad . \quad (2.4.1)$$

Dabei ist $v_{th} = \sqrt{\frac{k_B T}{m_0}}$ die thermische Geschwindigkeit des

diffundierenden Probenteilchens, Ω_{EO} die Einstein-Frequenz und $M''(\omega)$ der Imaginärteil des Relaxationskerns $M(z)$ im zweiten Schritt der Mori-Entwicklung der Geschwindigkeits-autokorrelationsfunktion

$$\psi(t) = \frac{1}{3} \sum_{\gamma} \langle v_{O\gamma}^Y(t) v_{O\gamma}^Y \rangle \quad . \quad (2.4.2)$$

In der Modenkopplungsnäherung von Bosse, Götze und Zippelius (1978) ist

$$M''(\omega=0) = \frac{\Omega_{EO}^2}{6\pi^2 n} \frac{m_0}{m} \int_0^{\infty} dk k^2 \{ V_L^2(k) F_L(k) + 2V_T^2(k) F_T(k) \} \quad (2.4.3)$$

Dabei sind

$$F_{L/T}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\pi} \phi_O''(k, \epsilon) \phi_{L/T}''(k, \epsilon) \quad (2.4.4)$$

wie oben die Faltungsintegrale der Spektren der Strom- und Einteilchendichtekorrelationsfunktionen, und die Vertexfunktionen $V_{L,T}(k)$ sind in diesem Fall gegeben durch

$$V_L(k) = A(k) - 2B(k) \quad (2.4.5)$$

$$V_T(k) = A(k) + B(k)$$

wobei hier

$$A(k) = \frac{4\pi}{3} \frac{n}{m_o \Omega_{EO}^2} \int_0^\infty dr g_0(r) j_0(kr) [r^2 u_p''(r) + 2ru_p'(r)] \quad (2.4.6)$$

$$B(k) = \frac{4\pi}{3} \frac{n}{m_o \Omega_{EO}^2} \int_0^\infty dr g_0(r) j_2(kr) [r^2 u_p''(r) - ru_p'(r)]$$

(Man beachte, daß hier $\lim_{k \rightarrow 0} V_{L/T}(k) = 1$.)

Hier bedeutet $u_p(r)$ das Paarpotential der Flüssigkeit, und die Einstein-Frequenz ist explizit

$$\Omega_{EO}^2 = \frac{m_o}{3} \int_Y (v_o^Y | \mathcal{L}^2 | v_o^Y)$$

$$= \frac{4\pi n}{3m_o} \int_0^\infty dr g_0(r) [r^2 u_p''(r) + 2ru_p'(r)] \quad (2.4.7)$$

Alle übrigen Bezeichnungen sind wie in Kapitel 2.2 bzw. in der Arbeit von Bosse, Götze und Zippelius (1978). Anstatt nun jedoch den iterativen Lösungsweg der "vollen" Theorie von Bosse, Götze und Zippelius zu beschreiten, wollen wir für die Faltungsintegrale Gleichung (2.4.4) den $\omega=0$ -Limes der Vineyard-hydrodynamischen Ergebnisse Gleichung (2.3.15) verwenden.

$$F_T^{(*)}(k) = \frac{1}{(D_0 + v)k^2} \quad (2.4.8)$$

$$F_L^{(*)}(k) = \frac{S(k)}{v_{th}^2} \frac{DD_0}{(D + D_0)} \quad .$$

Einsetzen der Gleichungen (2.4.8) und (2.4.3) in Gleichung (2.4.1) führt auf

$$D_0 = \frac{2DD_0}{(D_0 + D)} \Lambda + \frac{1}{(D_0 + v)} \tau \quad (2.4.9)$$

mit

$$\Lambda = \frac{1}{6\pi^2 n} \frac{m_0}{2m} \int_0^\infty dk \, k^2 S(k) V_L^2(k) \quad (2.4.10)$$

$$\tau = \frac{v_{th}^2}{6\pi^2 n} \frac{2m_0}{m} \int_0^\infty dk \, V_T^2(k) \quad .$$

Beschränken wir uns nun auf die Betrachtung eines Probenteilchens, das sich nicht von den Flüssigkeitsteilchen unterscheidet ($D_0 = D$), und nutzen wir aus, daß in einfachen Flüssigkeiten in nicht zu großer Entfernung vom Schmelzpunkt $D \ll v$ gilt, so können wir Gleichung (2.4.9) nach der Diffusionskonstanten D auflösen und es folgt

$$D = \frac{\tau}{(1 - \Lambda)} \frac{1}{v} \quad . \quad (2.4.11)$$

Man beachte, daß Gleichung (2.4.11) die Form der Stokes-Einstein-Beziehung für ein Brownsches Teilchen

$$D = \frac{v_{th}^2}{6\pi n R} \frac{1}{v} \quad (2.4.12)$$

hat, wobei R den Radius des Probenteilchens bedeutet. Durch formalen Vergleich erhalten wir

$$R = r_T(1 - \Lambda) \quad (2.4.13)$$

wobei $r_T = [\frac{2}{\pi} \int_0^\infty dk V_T^2(k)]^{-1}$ die Dimension eines Radius besitzt und für fehlende transversale Kopplung ($V_T(k)=0 \Rightarrow D=0$) divergiert, während r_T für fehlende longitudinale Kopplung ($V_L(k)=0$) den effektiven Probenradius R bestimmt.

a) Argon

Die Anwendung von Gleichung (2.4.11) auf flüssiges Argon wird dadurch sehr erleichtert, daß das interatomare Paarpotential und die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ durch einfache analytische Ausdrücke beschrieben werden können (Lenard-Jones-Potential und low-density-Näherung)

$$u_p(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

$$g(r) = \exp\left(-\frac{u_p(r)}{k_B T}\right) \quad (2.4.14)$$

wobei ϵ die Potentialtopftiefe angibt (verwendete Parameter siehe Tabelle 2.4.1)

Tabelle 2.4.1: Parameter für flüssiges Argon

T_{Tr}	85 K
$n(T_{Tr})$	$0.02137 \text{ \AA}^{-3}$
m	$66.3 \cdot 10^{-24} \text{ g}$
$\eta(T_{Tr})$	$2.75 \cdot 10^{-3} \text{ Poise}$
σ	$3.4 \text{ \AA}$
ϵ	$119.8 \text{ k}_B K$

Für den Strukturfaktor $S(k)$ wurden Daten von Rahman (1964)

am Tripelpunkt T_{Tr} verwendet. Für die Temperaturabhängigkeit der Dichte gilt im flüssigen Bereich von Argon (84 K - 87 K) nach Rakusin und Arsenjew (1923)

$n(T) = [0.02147 - 9.7541 \cdot 10^{-5}(T/K-84)] \text{ \AA}^{-3}$, für die Viskosität η wurden Daten von Rudorf (1903) verwendet. Aufgrund der experimentellen Situation läßt sich hier nur feststellen, daß die Ergebnisse der Theorie um 5% von den Experimenten im unteren Flüssigkeitsbereich abweichen (Abb. 2.4.1). Die Abweichung des Temperaturverhaltens der Diffusionskon-

stanten vom Arrhenius-Gesetz $D = \tilde{D} \cdot e^{-\tilde{T}/T}$ ($\tilde{T} = 3.4 T_{Tr}$; $\tilde{D}$ wurde so gewählt, daß $D(\text{Theorie}; Tr) = D(\text{Arrhenius}; Tr)$) folgt etwa der Abweichung der gemessenen Viskositäten vom Arrhenius-Verhalten (Abb. 2.4.2).

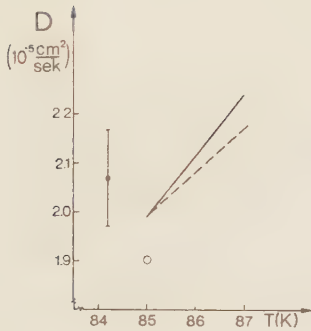


Abb. 2.4.1: Diffusionskonstante D von flüssigem Argon. Die durchgezogene Linie gibt das Ergebnis dieser Theorie, die gestrichelte ein einfaches Arrhenius-Verhalten $D = \bar{D} \exp(-\bar{T}/T)$. Der Stern bezeichnet die Messung von Corbett und Wank (1956), der Kreis die Simulation von Rahman (1964)

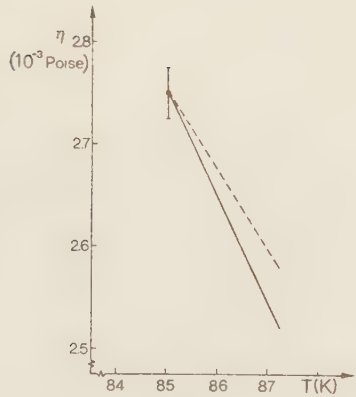


Abb. 2.4.2: Der Viskositätskoeffizient η von flüssigem Argon. Durchgezogene Linie: experimentelle Daten von Rudolf (1903); gestrichelt: Arrhenius-Verhalten $\eta = \bar{\eta} T / \bar{T} \exp(\bar{T}/T)$.

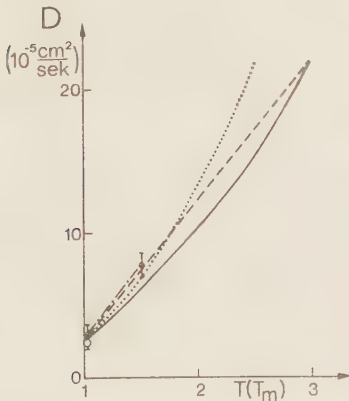


Abb. 2.4.3: Diffusionskoeffizient D von flüssigem Rubidium. Durchgezogene Linie: Theorie (diese Arbeit); gestrichelte: Arrhenius; punktiert: Messungen von Hsieh und Swalin (1978); strichpunktiiert: Messungen von Larsson, Roxbergh und Lodding (1972). Kreis: Simulation von Rahman (1974).

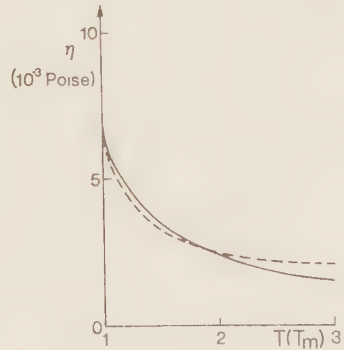


Abb. 2.4.4: Viskositätskoeffizient η . Durchgezogene: Experimentelle Daten von Weatherford und Johnston (1964) und Andrade und Dobbs (1952); gestrichelt: Arrhenius-Verhalten

b) Rubidium

Hier verwenden wir im Vorgriff auf das nächste Kapitel bereits die Ergebnisse der Computersimulation für die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ und den Strukturfaktor $S(k)$. Alle weiteren Parameter sind der Tabelle in Anhang I zu entnehmen. Das Ergebnis der Theorie und der Vergleich mit einem Arrhenius-Verhalten und Meßwerten von Hsieh und Swalin (1974) und Larsson, Roxbergh und Lodding (1972) sowie mit der Computersimulation von Rahman (1974) ist in Abb. 2.4.3 dargestellt. Am Schmelzpunkt haben wir eine gute Übereinstimmung der Theorie mit Ergebnissen von Experiment und Simulation, für höhere Temperaturen bestehen jedoch Differenzen, auch zum Arrhenius-Verhalten. Man beachte, daß nur die Meßwerte von Larsson, Roxbergh und Lodding (1972) einem Arrhenius-Gesetz folgen, während die Daten von Hsieh und Swalin einem T^2 -Gesetz angefitet sind.

Nach Gleichung (2.4.13) können wir den effektiven Ionenradius von Rubidium bei verschiedenen Temperaturen angeben (Tabelle 2.4.2). Der Ionenradius von kristallinem Rubidium beträgt $R = 1.4 \text{ \AA} - 1.47 \text{ \AA}$ (Winkler, 1955)

Tabelle 2.4.2: Der effektive Ionenradius R von Rubidium

$T(K)$	$R(\text{\AA})$	$r_T(\text{\AA})$	λ
319	1.39	3.58	0.61
633	1.90	3.47	0.45
945	1.97	3.36	0.41

c) OCP

Die Anwendung auf ein Einkomponentenplasma (OCP), bei dem sich positiv geladene Teilchen vor dem konstanten Hintergrund kompensierender negativer Ladungen (Elektronen) bewegen, hat den großen Vorteil, daß das interatomare Paarpotential einfach durch die Coulomb-Wechselwirkung gegeben ist und ein direkter Vergleich mit dem Experiment über einen weiten Temperaturbereich durch die Computersimulationen von Brush, Sahlin und Teller (1966) sowie Hansen (1973) möglich ist. Das OCP läßt sich als einfaches Modell eines flüssigen Metalls auffassen, und Paarkorrelationsfunktion und Strukturfaktor weisen die typischen Merkmale von flüssigen Metallen auf (Bosse und Kubo, 1978). Im OCP wird Dichte- und Temperaturabhängigkeit durch das dimensionslose Verhältnis von Coulomb- zu thermischer Energie

$$r = \frac{(Ze)^2/a}{k_B T} = \frac{1}{3} \left(\frac{\omega_p^2 a}{v_{th}} \right)^2 \quad (2.4.15)$$

charakterisiert ($r \approx 155$: "strong coupling"; $r \ll 1$: "weak coupling"). Plasma-Frequenz $\omega_p^2 = 4\pi(Ze)^2 n/m$ und Ionen- (Wigner-Seitz-)Radius $a = (3/4\pi n)^{1/3}$ dienen üblicherweise als Zeit- und Längeneinheiten. Im folgenden sind alle Größen auf diese Art dimensionslos gemacht. Damit wird Gleichung (2.4.1) eine Beziehung zwischen dimensionslosen Größen

$$D = \frac{M''(\omega=0)}{r} \quad (2.4.16)$$

mit

$$M''(\omega=0) = \frac{2}{27\pi} \int_0^\infty dk \, k^2 \{ v_L^2(k) F_L(k) + 2v_T^2(k) F_T(k) \} \quad (2.4.17)$$

$$v_T(k) = -\frac{1}{2} v_L(k) = 1 + 3 \int_0^\infty \frac{dr}{r} j_2(kr) [g(r)-1] \quad (2.4.18)$$

wobei $\Omega_{E0}^2 = \frac{1}{3} \frac{\omega^2}{p}$ ausgenutzt wurde.

Unter Benutzung der Vineyard-hydrodynamischen Näherung für die Faltungsintegrale $F_{L/T}(k)$ folgt dann wie oben

$$D = \frac{\tau}{(1 - \Lambda)} \frac{1}{v} \quad (2.4.19)$$

wobei hier explizit

$$\Lambda = \frac{1}{9\pi} \int_0^\infty dk \, k^2 \, V_L^2(k) \, S(k) \quad (2.4.20)$$

$$\tau = \frac{4}{27\pi\Gamma} \int_0^\infty dk \, V_T^2(k)$$

Aus Computersimulationen sind sowohl die statischen Eingabedaten von $g(r)$ und $S(k)$ (Brush, Sahlin und Teller, 1966; Hansen, 1973) sowie v (Wallenborn und Baus, 1978; Bernu und Vieillefosse, 1978; Vieillefosse und Hansen, 1975) als auch das Resultat der Diffusionskonstanten D (Hansen, McDonald und Pollock, 1975) als Funktion von Γ bekannt. Außer für $\Gamma < 2$, wo Gleichung (2.4.11) nicht mehr gilt (siehe Anhang VII), erhalten wir gute Übereinstimmung der Ergebnisse der Rechnung im Vergleich mit den Daten der Computersimulation (Abb. 2.4.5). Dabei führt die Abhängigkeit von der Viskosität wie oben zu einer Schwankung in den Ergebnissen der Theorie aufgrund der unterschiedlichen Werte für die Viskosität (Abb. 2.4.6).

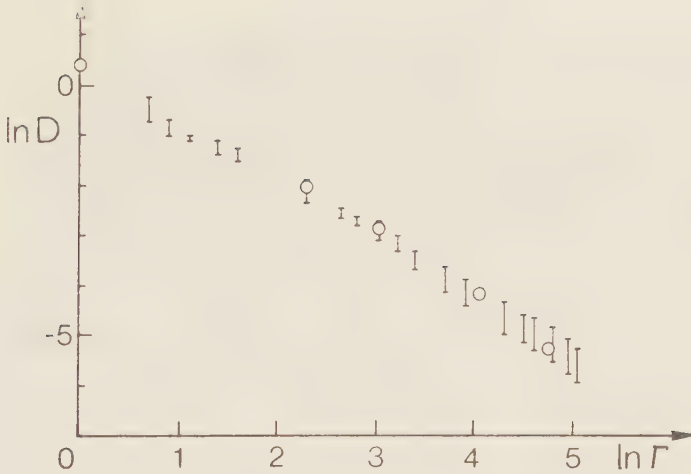


Abb. 2.4.5: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten des OCP. Kreise: Ergebnisse der MD-Simulation von Hansen, McDonald und Pollock (1975). Die Fehlerbalken an den Theorie-Werten sollen die Variation aufgrund verschiedener Viskositätswerte andeuten.

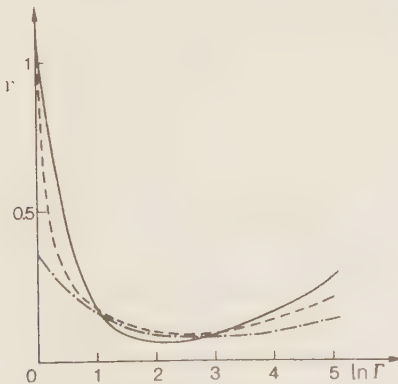


Abb. 2.4.6: Temperaturabhängigkeit der Viskosität η des OCP. Durchgezogen: Wallenborn und Baus (1978); gestrichelt: Bernu und Vieillefosse (1978); gepunktet: Vieillefosse und Hansen (1975).

Wir haben in diesem Abschnitt die Modenkopplungstheorie von Bosse, Götze und Zippelius (1978) zur Berechnung der Diffusionskonstanten in Flüssigkeiten herangezogen, wobei wir die einfachen Vineyard-hydrodynamischen Annahmen über die Form der Einteilchendichte- und Stromkorrelationsfunktionen des vorigen Kapitels benutzt haben. Motiviert wurde dieser Schritt durch die starke Wichtung der Vertexfunktionen $V_{L/T}(k)$ im kleinen Wellenzahlbereich ($\lim_{k \rightarrow 0} V_T(k) = 1$).

Damit haben wir uns den numerischen Aufwand eines iterativen Verfahrens erspart und konnten die entstehende Gleichung analytisch nach der Diffusionskonstanten D auflösen, die über die hydrodynamischen Spektren auch auf der rechten Seite von Gleichung (2.4.1) erschien. Die Gleichung (2.4.11) hat nun die Gestalt einer Stokes-Einstein-Beziehung, solange $D = D_0$. Für höhere Temperaturen, bei denen diese Voraussetzung nicht mehr erfüllt ist, ist man ohnehin nicht mehr in dem zur Anwendung der Modenkopplungstheorie vorausgesetzten Bereich starker Kopplung. Dementsprechend zeigen sich auch Abweichungen vom Experiment für hohe Temperaturen (für $r < 2$ wird $D < 0$ beim OCP, da nicht mehr $\Lambda < 1$ gilt; siehe Anhang VII), für kleinere Temperaturen liefert dieses abkürzende Verfahren jedoch akzeptable Ergebnisse.

3. Molekulardynamik (MD) Computersimulation der EFG-Korrelationsfunktionen

Für ein flüssiges Rubidium wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. R. Bansal (TU Berlin) eine MD-Computersimulation für drei Zustände durchgeführt, die in Tabelle 3.1 aufgeführt sind. Für fünfhundert Teilchen wurden nach dem Verlet-

Tabelle 3.1: Temperaturen und Dichten der Zustände
der MD-Simulation

Zustand	Temperatur / K	Dichte / $\text{\AA}^{-3}$
I	320	0.01058
II	633	0.00932
III	945	0.00832

Algorithmus (Verlet, 1967) die klassischen Newtonschen Bewegungsgleichungen in erster Näherung gelöst (siehe auch Vesely, 1978). Dabei wurde die Betrachtung auf einen Kasten beschränkt, dessen Größe durch die Vorgabe der Anzahl der Teilchen und der Dichte festgelegt ist, wobei für die Zustände II und III die Dichte den Daten von Shpil'rain und Yakimovitch (1967) entnommen wurde, während für den Zustand I dieselbe Dichte gewählt wurde wie bei Rahman (1974), was einen Vergleich mit seinen Ergebnissen ermöglichte. Periodische Randbedingungen sorgen für den Erhalt der Teilchenzahl. Nach Einstellung des Gleichwichts lief das System 12000 Zeitschritte des Intervalls $\Delta t = 0.0333855$ ps. Für den Zustand I wurden von Rahman Daten für das interatomare Paarpotential $u_p(r)$ nach Price, Singwi und Tosi (1970) und dessen erste Ableitung übernommen. Für die Zustände II und III wurde das Paarpotential $u_p(r)$ nach derselben Methode neu bestimmt (Abb.3.1).

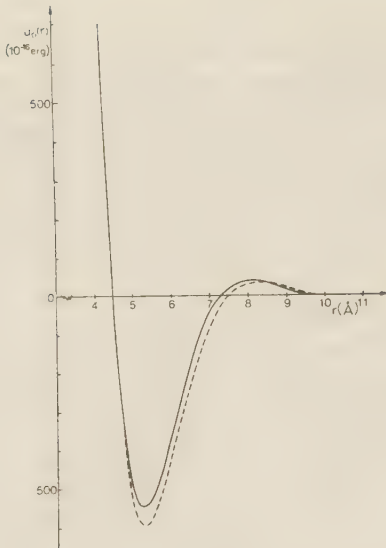


Abb. 3.1: Temperaturabhängigkeit des interatomaren Paarpotentials $u_p(r)$ für Rubidium nach Price, Singwi und Tosi (1970). Durchgezogen: T_m , gestrichelt: $3 T_m$.

3.1 Die Paarkorrelationsfunktion

Aus den auf Band gespeicherten Daten der MD-Simulation wurde die Paarverteilungsfunktion nach

$$g(r) = \frac{1}{4\pi n r^2 \Delta r} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \theta(r_{ij} - (r - \frac{\Delta r}{2})) \theta((r + \frac{\Delta r}{2}) - r_{ij}) \right\rangle \quad (3.1.1)$$

($r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$; $\Delta r = 0.00881 \text{ \AA}$) für die drei in Tabelle 3.1 angegebenen Zustände berechnet (Abb.3.1.1). Die thermodynamische Mittelung (spitze Klammern) lief über die Konfigurationen sämtlicher 12000 Zeitschritte. Es erwies sich als notwendig, tatsächlich jeden Zeitschritt auszuwerten, da dies die Genauigkeit gerade im Bereich kleiner Abstände, dem wegen der in der Theorie auftretenden Ausdrücke $g_0(r)u_2(r)$

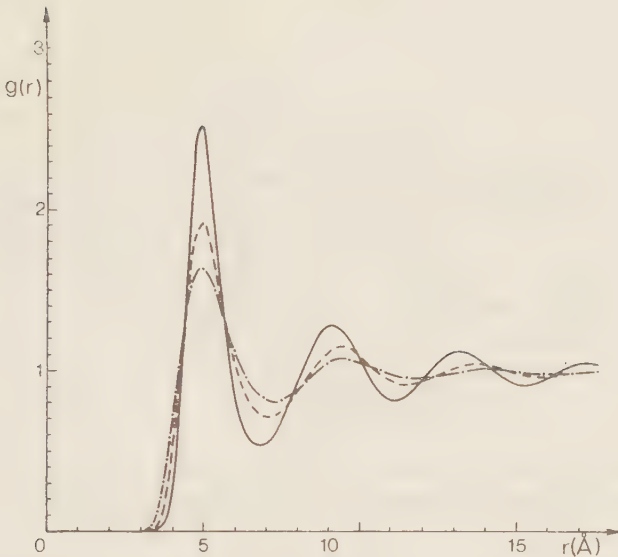


Abb. 3.1.1: Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ von Rubidium für die drei Zustände von Tabelle 3.1. Durchgezogen: Zustand I; gestrichelt: Zustand II; strichpunktiert: Zustand III. Rahmans (1974) Ergebnis für Zustand I liegt innerhalb der Strichdicke der durchgezogenen Kurve.

(siehe Abb. 1.2.3) besonderes Gewicht zufällt, deutlich verbessert. Die Abweichung von Rahmans Resultat für den Zustand I beträgt nur wenige Prozent und liegt innerhalb der Strichdicke von Abb. 3.1.1.

Beim Vergleich mit experimentellen Daten stößt man auf die Schwierigkeit, daß die Paarkorrelationsfunktion nicht direkt meßbar ist, sondern über eine Fouriertransformation aus den Meßdaten für den Strukturfaktor $S(k)$ ermittelt werden muß. Dabei erhält man gerade für kleine Abstände unzuverlässige Werte, da das Abschneiden des Strukturfaktors bei hohen Wellenzahlen zu Oszillationen in der Fourier-

Transformierten bei kleinen Abständen führt. Bei hohen Temperaturen ist dieses Problem nicht so gravierend, da hier der Strukturfaktor bei höheren Wellenzahlen schon so weit ausgedämpft ist, daß Oszillationen in der Paarkorrelationsfunktion erst bei sehr kleinen Abständen auftreten, wo $g(r)$ ohnehin verschwinden sollte und daher einfach Null gesetzt werden kann. Bosse, Quitmann und Wetzel (1983) benutzten den modifizierten low-density Ansatz

$$g(r,T) = \exp\left(-\frac{k_B T_e}{k_B T} [-\ln g(r,T_e)]\right) \quad (3.1.2)$$

um auf das temperaturabhängige klein- r -Verhalten zu schließen, wenn dies für eine Temperatur T_e bekannt ist. Bei Bosse, Quitmann und Wetzel (1983) war $T_e = 319$ K, und es zeigt sich hier im Vergleich mit den Simulationsdaten für höhere Temperaturen (Abb. 3.1.2 und 3.1.3), daß diese Näherung für kleine Abstände gut funktioniert (während sie im Bereich des Maximums von $g(r)$ zu starken Abweichungen führt). Auf diese Weise kann man also die für kleine Abstände auftretenden Unsicherheiten bei der Verwendung von Paarkorrelationsfunktionen beseitigen, die aus experimentellen Daten gewonnen wurden.

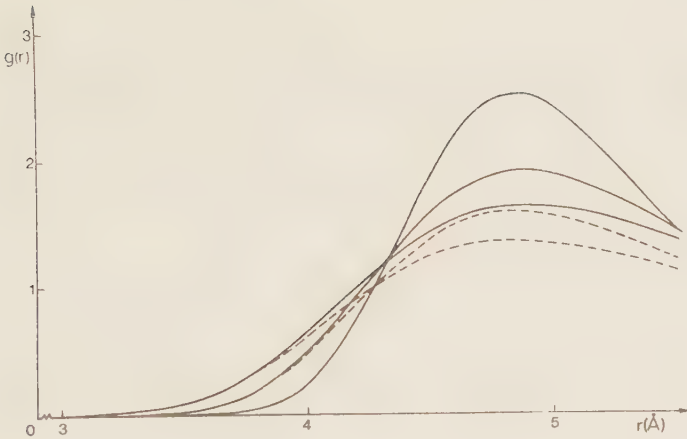


Abb. 3.1.2: Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ wie in Abb. 3.1.1 (durchgezogen). Gestrichelte Kurven zeigen Ergebnisse der Näherung Gleichung (3.1.2) für die Zustände II und III.

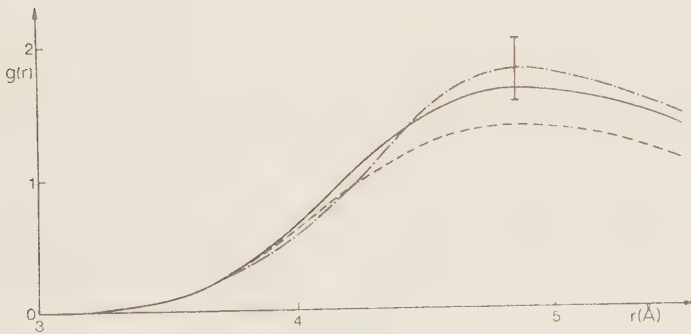


Abb. 3.1.3: Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ für Zustand III. Durchgezogene Linie: Simulation (diese Arbeit; $T=945$ K); gestrichelt: Gleichung (3.1.2) ($T=3T_m$); strichpunktiert: Experiment von Franz et al. (1980) ($T=900$ K).

Der Strukturfaktor

Aus den Ergebnissen der Simulation für die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ können wir nun den Strukturfaktor bestimmen nach

$$S(k) = 1 + 4\pi n \int_0^{\infty} dr r^2 j_0(kr) [g(r)-1] \quad (3.1.3)$$

(Abb. 3.1.4). Da $g(r)$ nur bis zu endlichen Werten von r bestimmt wurde ($r_{\max} = 17.62 \text{ \AA}$), treten wie oben erwähnt

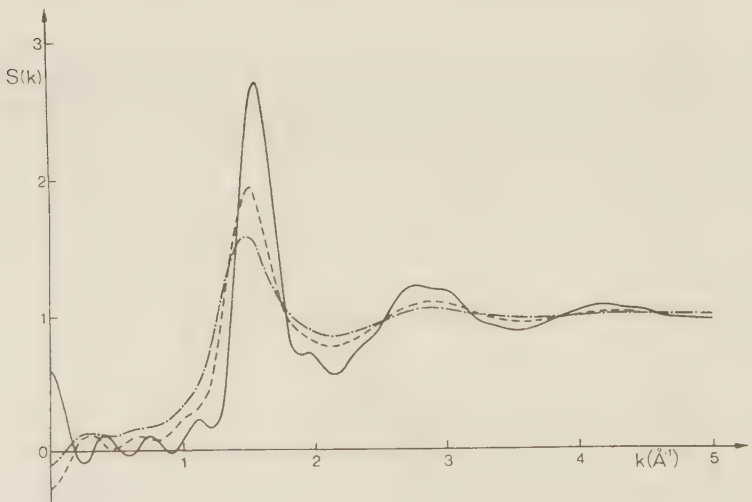


Abb. 3.1.4: Der Strukturfaktor $S(k)$ von Rubidium nach Gleichung (3.1.3) mit $g(r)$ aus Abb. 3.1.1; cutoff bei $r_{\max} = 17.62 \text{ \AA}$

bei der Fourier-Transformation Oszillationen aufgrund der Diskontinuität bei $r_{\max}$ auf. Diese sind für den Zustand I besonders ausgeprägt, weil hier die Unstetigkeit größer ist als bei höheren Temperaturen. Man kann diese Oszillationen im Bereich kleiner Wellenzahlen von $S(k)$ durch Angabe des korrekten asymptotischen Ausdrucks für den Bereich großer Abstände in $g(r)$ ausdämpfen. Eine Näherungsformel

$$g(r \gg r_0) = 1 + \frac{A \exp(-\lambda r)}{r} \sin(\mu r) \quad (A, \lambda, \mu \text{ freie Parameter}),$$

die im Fall von dichten Gasen gute Ergebnisse erzielte (Verlet, 1968), führt in unserem Fall für keine Wahl der Parameter zu einer eindeutigen Verbesserung von $S(k)$. Zur Berechnung der Korrelationszeit τ_c fielen diese Oszillationen bei kleinen Wellenzahlen nicht ins Gewicht. Daher wurde auf eine asymptotische Verbesserung verzichtet. Das direkte Verfahren, den Strukturfaktor ebenfalls aus den auf Band gespeicherten Daten zu berechnen (Mountain, 1978), ist wegen der zusätzlich auftretenden $\vec{k}$ -Abhängigkeit zu aufwendig im Rahmen dieser Arbeit.

Der aus unserer MD-Simulation bestimmte Strukturfaktor $S(k)$ ist bei allen Temperaturen in guter Übereinstimmung mit den Monte-Carlo(MC)-Simulationsergebnissen von Mountain (1978) sowie mit Experimenten von Wingfield, Page und Enderby (1972) (s.a. Enderby, 1972) und Franz, Freyland, Gläser, Hensel und Schneider (1980) (Abb. 3.1.5 und 3.1.6). Man beachte, daß Rahman (1974) den Strukturfaktor aus seinen MD-Simulationsdaten auf eine andere Methode ermittelte, indem er den dynamischen Strukturfaktor $S(k, \omega)$ über die Frequenz integrierte, wodurch vielleicht der etwas höhere Wert am Maximum erklärlich wird.

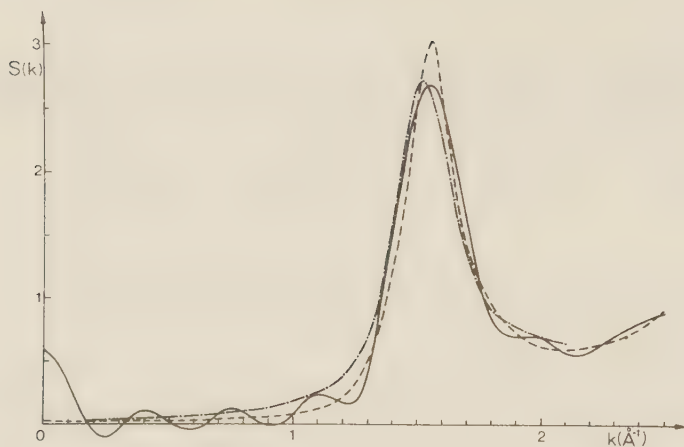


Abb. 3.1.5: Strukturfaktor für Zustand I. Durchgezogen: Simulation (diese Arbeit); gestrichelt: Simulation von Rahman (1974); strichpunktirt: Neutronenstreuung von Enderby (1972).

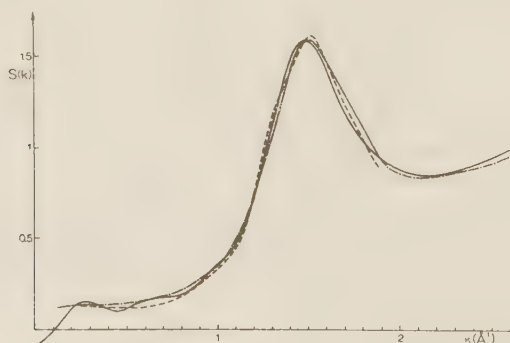


Abb. 3.1.6: Strukturfaktor für Zustand III. Durchgezogen: MD-Simulation (diese Arbeit); gestrichelt: MC-Simulation von Mountain (1978) bei 900 K; strichpunktirt: Neutronenstreuung von Franz et al. (1980) bei 900 K.

Die gute Übereinstimmung mit den Experimenten bei allen Temperaturen verschafft uns nun die Gewißheit, daß das interatomare Paarpotential von Price, Singwi und Tosi (1970) die richtige Temperaturabhängigkeit besitzt. Der gegenteilige Schluß von Mountain (1978) beruht auf einem Vergleich mit früheren Experimenten von Block, Suck, Gläser, Freyland und Hensel (1976), die aufgrund zu geringen Neutronenflusses zu niedrige Peak-Höhen im Strukturfaktor ermittelten (Suck, 1983).

3.2 Die statische EFG-Korrelationsfunktion

Um die statische EFG-Korrelationsfunktion $\langle |V_{20}|^2 \rangle$ aus den Daten der MD-Simulation zu berechnen, gehen wir zunächst zurück zur Gleichung (1.2.38) und bringen sie in eine Form, die für diesen Zweck geeignet ist:

$$V_{20} = \sum_{i=1}^N \left(3 \frac{z_{0i}^2}{r_{0i}^2} - 1 \right) \tilde{u}_2(r_{0i}) \quad (3.2.1)$$

wobei die Bezeichnungen wie in Abschnitt 1.2 gewählt sind und

$$\tilde{u}_2(r) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{u_2(r)}{r^2}.$$

Damit wird die statische EFG-Korrelationsfunktion

$$\langle |V_{20}|^2 \rangle = \langle |V_{20}|^2 \rangle_{(2)} + \langle |V_{20}|^2 \rangle_{(3)}$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{i,k=1}^N \left\langle \left(3 \frac{z_{ik}^2}{r_{ik}^2} - 1 \right)^2 \tilde{u}_2^2(r_{ik}) \right\rangle +$$

$$+ \frac{1}{N} \sum_{i,j,k=1}^N \left\langle \left(3 \frac{z_{ik}^2}{r_{ik}^2} - 1 \right) \left(3 \frac{z_{jk}^2}{r_{jk}^2} - 1 \right) \tilde{u}_2(r_{ik}) \tilde{u}_2(r_{jk}) \right\rangle$$

wobei in der k-Summation über alle Teilchen als Proben-
teilchen gemittelt wird (der Strich an der Summe soll wie üb-
lich bedeuten, daß über gleiche Indizes nicht summiert
wird).

Der Zweiteilchenterm besteht aus zwei Summen, die nicht
mehr weiter reduziert werden können. Im Dreiteilchenterm
hingegen kann eine Summe eliminiert werden, indem man
die Glieder für $i=j$ zunächst doch mitsummiert und dann
als getrennte Summe subtrahiert, die gerade einer Summe
im Zweiteilchenteil entspricht:

$$\begin{aligned}
 \langle |v_{20}|^2 \rangle_3 &= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \langle \left\{ \left[\sum_{i \neq k}^N \frac{z_{ik}^2}{r_{ik}^2} \tilde{u}_2(r_{ik}) \right]^2 - \sum_{i \neq k}^N \left(\frac{z_{ik}}{r_{ik}} \right) \tilde{u}_2^2(r_{ik}) \right\} \right. \\
 &\quad - 6 \left\{ \left[\sum_{i \neq k}^N \frac{z_{ik}^2}{r_{ik}^2} \tilde{u}_2(r_{ik}) \right] \left[\sum_{i \neq k}^N \tilde{u}_2(r_{ik}) \right] - \sum_{i \neq k}^N \frac{z_{ik}^2}{r_{ik}^2} \tilde{u}_2^2(r_{ik}) \right\} \\
 &\quad \left. + \left\{ \left[\sum_{i \neq k}^N \tilde{u}_2(r_{ik}) \right]^2 - \sum_{i \neq k}^N \tilde{u}_2^2(r_{ik}) \right\} \right\rangle \quad (3.2.3)
 \end{aligned}$$

Damit enthält auch die Berechnung des Dreiteilchenterms
nur noch eine Doppelsumme. Man spart dadurch erheblich
an Rechenzeit. Zur weiteren Rechenzeitverkürzung wollen
wir noch die Symmetrie in den Indizes i, k ausnutzen, d.h.
daß $r_{ik} = r_{ki}$. Wegen der gemischten Terme ist es leider nicht
möglich, die i -Summation auf die Terme für $i > k$ zu reduzieren
und das Ergebnis zu verdoppeln. Aber im Programm nutzt
man die Symmetrie aus, indem nur Terme (i, k) für $i > k$ berech-
net werden, die dann gespeichert und nach der Summation
wieder aufgerufen werden, wenn für ein anderes k die Teil-

summe für $i < k$ benötigt wird. Damit entfällt ebenfalls die Summation über $i < k$.

Der thermodynamische Mittelwert (spitze Klammern) wird hier wieder wie bei der Berechnung der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ durch Auswertung verschiedener Zeitschritte ermittelt. Zur Einsparung von Rechenzeit wurde jedoch nur jeder 50. Schritt ausgewertet und die Auswertung auf die ersten 3000 Zeitschritte beschränkt. Durch Testläufe wurde ermittelt, daß der Fehler gegenüber der Auswertung sämtlicher Zeitschritte bei 1.5% liegt und der tatsächliche Wert immer größer ist. Dies ist dadurch zu erklären, daß sich Teilchen selten sehr nahe kommen, dann aber einen großen Beitrag zum EFG liefern. Tabelle 3.2.1 zeigt die Ergebnisse der MD-Simulation für die statische EFG-Korrelationsfunktion.

Tabelle 3.2.1: Simulation der statischer EFG-Korrelationsfunktion (in Einheiten von 10^{27} erg/cm⁵)

Zustand	$\langle V_{20} ^2 \rangle_{(2)}$	$\langle V_{20} ^2 \rangle_{(3)}$	$\langle V_{20} ^2 \rangle$
I	7.87	-4.58	3.29
II	8.96	-3.95	5.00
III	10.66	-3.70	6.97

Engström, Jönsson und Jönsson (1982) gelangten in einer MC-Simulation von wäßrigen Li^+ -, Na^+ - und Cl^- -Lösungen zu Werten für $\langle |V_{20}|^2 \rangle$, die in der gleichen Größenordnung liegen ($0.14 - 86 \cdot 10^{27}$ erg/cm⁵).

Um den Einfluß der Form des EFG-Potentials $u_2(r)$ auf das

Verhältnis $\Delta_{32} = \left| \frac{\langle |V_{20}|^2 \rangle_{(3)}}{\langle |V_{20}|^2 \rangle_{(2)}} \right|$ zu testen, wurde bei Auswertung

der Daten zur Berechnung der EFG-Korrelationsfunktion bei Zustand I das in Abschnitt 1.2 berechnete EFG-Potential

durch ein einfaches Lenard-Jones-Potential

$u_{LJ}(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$ ($\sigma = 4.5$ Å: erste Nullstelle des EFG-

Potentials $u_2(r)$) und zweitens durch ein einfaches Debye-

Hückel-Potential $u_{DH} = \frac{\exp(-\lambda r)}{r}$ ($\lambda = 2$ Å) ersetzt. Dabei blieb

natürlich das bei der Simulation verwendete interatomare Paarpotential (genauer: die potentielle Energie) unverändert, und die beiden obigen Potentiale sollen lediglich als Modellfunktionen eines möglichen anderen EFG-Potentialverlaufs angesehen werden - etwa wenn sich das Probenion durch Art und Größe von den Flüssigkeitsteilchen der Umgebung unterscheidet. Absolute Vergleiche sind also nicht möglich und Tabelle 3.2.2 zeigt das relative Verhältnis Δ_{32} für die verschiedenen EFG-Potentialfunktionen.

Tabelle 3.2.2: Der Quotient Δ_{32} des statischen Drei- und Zweiteilchentems in Abhängigkeit vom EFG-Potential

EFG-Potential	Δ_{32}
Gleichung (1.2.46)	0.58
Debye-Hückel	0.46
Lenard-Jones	0.18

3.3 Die zeitabhängige EFG-Korrelationsfunktion

Zur Berechnung der zeitabhängigen EFG-Korrelationsfunktion $\langle V_{20}(t)V_{20} \rangle$ aus den gespeicherten Koordinaten der MD-Simulation verwenden wir im Prinzip dasselbe Schema wie zur Berechnung der statischen EFG-Korrelationsfunktion im letzten Abschnitt. Wir müssen nur im ersten Faktor die Zeitabhängigkeit der Koordinaten berücksichtigen

$$\begin{aligned}
 \langle V_{20}(t)V_{20} \rangle &= \langle V_{20}(t)V_{20} \rangle_{(2)} + \langle V_{20}(t)V_{20} \rangle_{(3)} \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{i,k=1}^N \left\langle \left(3 \frac{z_{ik}^2(t)}{r_{ik}^2(t)} - 1 \right) \left(3 \frac{z_{ik}^2}{r_{ik}^2} - 1 \right) \tilde{u}_2(r_{ik}(t)) \tilde{u}_2(r_{ik}) \right\rangle + \\
 &\quad + \frac{1}{N} \sum_{i,j,k=1}^N \left\langle \left(3 \frac{z_{ik}^2(t)}{r_{ik}^2(t)} - 1 \right) \left(3 \frac{z_{jk}^2}{r_{jk}^2} - 1 \right) \tilde{u}_2(r_{ik}(t)) \tilde{u}_2(r_{jk}) \right\rangle
 \end{aligned}
 \tag{3.3.1}$$

(hier bedeutet wie üblich $r_{ik}=r_{ik}(t=0)$).

Da diese Rechnung noch zeitaufwendiger ist als die Berechnung der statischen EFG-Korrelationsfunktion, beschränken wir uns wieder auf die Auswertung jedes 50. Zeitschritts von insgesamt 1000 Zeitschritten (bzw. 1500 bei Zustand II und 2000 bei Zustand III; dies hängt lediglich mit der unterschiedlichen Art der Datenspeicherung zusammen). Dabei müssen wir nun einen Fehler von etwa 3% in Kauf nehmen, wobei wieder wie oben der tatsächliche Wert (absolut) unterschätzt wird. Die normierte EFG-Korrelationsfunktion

$$\phi(t) = \frac{\langle V_{20}(t)V_{20} \rangle}{\langle |V_{20}|^2 \rangle} \quad \text{zeigt den}$$

in Abb. (3.3.1) dargestellten Verlauf. Dabei fällt auf, daß

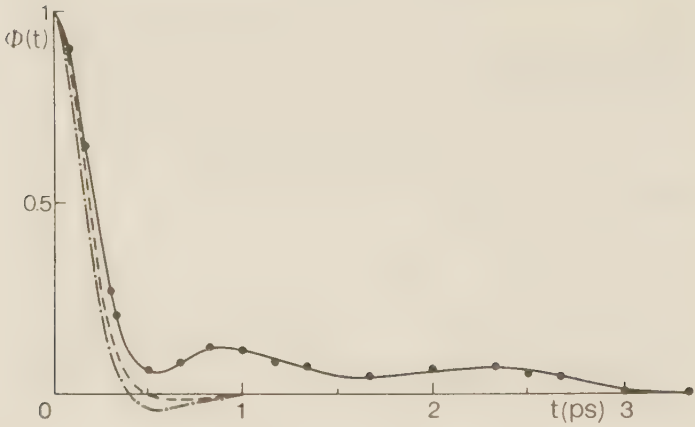


Abb. 3.3.1: Normierte zeitabhängige EFG-Korrelationsfunktion $\phi(t)$ für die drei in Tabelle 3.1 aufgeführten Zustände I (durchgezogen), II (gestrichelt) und III (strichpunktiert). Die tatsächlichen Simulationsmeßpunkte sind hervorgehoben.

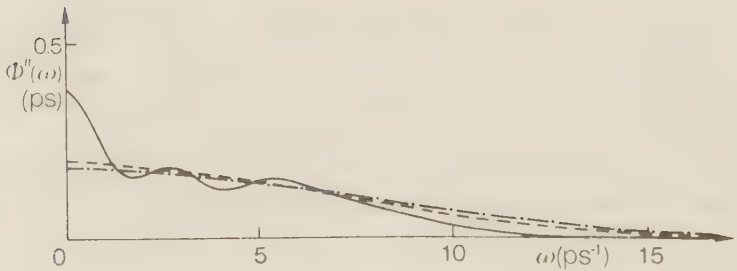


Abb. 3.3.2: Fouriertransformierte $\phi''(\omega)$ der EFG-Korrelationsfunktion. Bezeichnung wie in Abb. 3.3.1

$\phi(t)$ für den Zustand I positiv bleibt, während die Funktion für die anderen Zustände (höhere Temperaturen) einen sehr ähnlichen Verlauf zeigt und ein negatives Minimum aufweist. Aus der Fouriertransformierten

$$\phi''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2} e^{i\omega t} \phi(t) \quad (\text{Abb. 3.3.2}) \text{ lässt sich}$$

nach Gleichung (2.2.21) die Korrelationszeit bei $\omega = 0$ ablesen (Tabelle 3.3.1). Die beim Zustand I auftretenden Oszillationen für $2\text{ps}^{-1} < \omega < 6\text{ps}^{-1}$ in $\phi''(\omega)$ sind auch auf die numerische Fourier-Transformation zurückzuführen. Dies ist jedoch ohne Einfluß auf den Wert bei $\omega = 0$, da es sich dort nur noch um eine einfache Integration handelt.

Tabelle 3.3.1: Ergebnisse der MD-Simulation für die Korrelationszeit

Zustand	$\tau_c(\text{ps})$
I	0.38
II	0.19
III	0.17

Eine getrennte Auftragung des Zweiteilchenteils $\langle V_{20}(t)V_{20} \rangle_{(2)}$ und des Dreiteilchenanteils $\langle V_{20}(t)V_{20} \rangle_{(3)}$ zur EFG-Korrelationsfunktion $\langle V_{20}(t)V_{20} \rangle$ für den Zustand I (Abb. 3.3.3) zeigt einen sehr viel schwächeren Abfall der Einzelbeiträge, die sich für Zeiten $t > 3\text{ps}$ fast vollständig kompensieren. Der Zweiteilchenterm fällt im Bereich kleiner Zeiten stärker als der Dreiteilchenterm ab und bestimmt damit die Form von $\phi(t)$ - nach Abzug des "konstanten Untergrundes" des Dreiteilchenters. Das erste Minimum in $\phi(t)$ liegt bei einer Zeit $t \approx 0.6\text{ps}$, was gerade etwa der Zeit entspricht,

die ein Teilchen benötigt, um vom Abstand $r_0 = 4.85 \text{ \AA}$ (Peak-Lage von $g(r)$) zum Abstand $r_1 = 5.8 \text{ \AA}$ (1. Nullstelle von $u_2(r)$) zu gelangen (grob abgeschätzt nach der Relation $x = v_{th} t$). Die im Gegensatz zu höheren Temperaturen langandauernde, positive EFG-Korrelation läßt darauf schließen, daß sich die Ionen im Mittel zunächst nicht weiter als $r_1 - r_0$ aus ihrer Ruhelage fortbewegen (cage-effect).

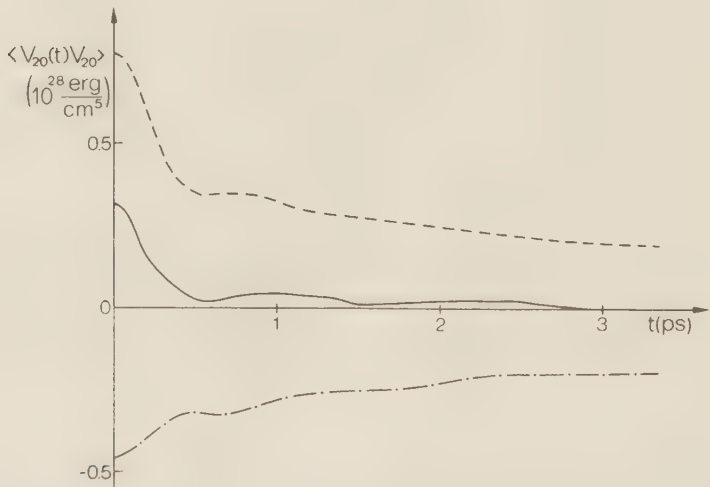


Abb. 3.3.3: Zeitabhängige EFG-Korrelationsfunktion $\langle V_{20}(t)V_{20} \rangle$ für Zustand I (durchgezogene Linie), sowie deren Zweiteilchenanteil (gestrichelt) und Dreiteilchenanteil (strichpunktirt).

4. Ergebnisse der Theorie im Vergleich mit Experimenten für flüssiges Rubidium

Der besseren Übersicht halber seien die Formeln zur Berechnung der Kernquadrupolrelaxationsrate diesem Kapitel noch einmal kurz vorangestellt. Die Kernquadrupolrelaxationsrate ist gegeben durch Gleichung (1.1.15)

$$R_Q = c \langle |V_{20}|^2 \rangle \tau_c$$

Dabei ist $c = \frac{3}{2} \frac{(2I+3)}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2$ eine nur von den Eigenschaften des Probenkerns abhängende Konstante,

$$\begin{aligned} \langle |V_{20}|^2 \rangle = n \int_0^\infty dr g_0(r) \left[\frac{u_2(r)}{r} \right]^2 + \\ + n^2 \int_0^\infty dr \int_0^\infty dr' u_2(r) u_2(r') 2\pi \int_{-1}^{+1} d\xi P_2(\xi) g_0^{(3)}(r, r', \sqrt{r^2 + r'^2 + 2rr'\xi}) \end{aligned}$$

(Gleichungen (2.1.4) und (2.1.7)) ist die statische EFG-Korrelationsfunktion und die Korrelationszeit τ_c ist definiert durch Gleichung (1.1.16)

$$\tau_c = \int_0^\infty dt \frac{\langle V_{20}(t) V_{20} \rangle}{\langle |V_{20}|^2 \rangle}.$$

Die Modenkopplungstheorie liefert folgenden Ausdruck für τ_c (Gleichung (2.2.45))

$$\tau_c^{-1} = \int_0^\infty \frac{dk}{2\pi^2 n} k^2 \{ W_L(k) F_L(k; 0) + 2W_T(k) F_T(k, 0) \}$$

mit den Vertexfunktionen Gleichung (2.2.44)

$$W_L(k) = 4\alpha[A(k) - B(k)]^2$$

$$W_T(k) = 3\alpha[A(k)]^2$$

$$\text{wobei } \alpha = \frac{4\pi k_B T n^2}{m \langle |V_{20}|^2 \rangle} \quad \text{und}$$

$$A(k) = \int_0^\infty \frac{dr}{r} g_0(r) [u_2(r) j_1(kr) + u_3(r) \frac{j_2(kr)}{kr}]$$

$$B(k) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dr}{r} g_0(r) u_3(r) j_3(kr) .$$

Die verschiedenen Ansätze zur Berechnung der Faltungsintegrale

$$F_{L/T}(k; 0) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\pi} \Phi_O''(k, \epsilon) \Phi_{L/T}''(k, \epsilon)$$

wurden in Kapitel 2.3 ausführlich behandelt.

Die numerische Berechnung dieser Ausdrücke für flüssiges Rubidium wurde für die den gesamten Flüssigkeitsbereich überdeckenden, in Tabelle 3.1 aufgeführten Zustände durchgeführt. Die verwendeten Konstanten sind in der Tabelle in Anhang I aufgeführt; es gibt keine freien Parameter.

4.1 Die statische EFG-Korrelationsfunktion

Wir wenden uns zunächst der numerischen Auswertung des in Abschnitt 1.2 angegebenen theoretischen Ausdrucks für die statische EFG-Korrelationsfunktion

$$\langle |V_{20}|^2 \rangle = \langle |V_{20}|^2 \rangle_{(2)} + \langle |V_{20}|^2 \rangle_{(3)}$$

$$= n \int_0^\infty dr g_0(r) \left[\frac{u_2(r)}{r} \right]^2 + \\ + n^2 \int_0^\infty dr \int_0^\infty dr' g_0(r) u_2(r) g_0(r') u_2(r') \pi \int_{-1}^{+1} d\xi (3\xi^2 - 1) g(\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr'\xi}) \\ (4.1.1)$$

zu. Für die Paarkorrelationsfunktion $g_0(r)$ werden die aus der Computersimulation gewonnenen Ergebnisse benutzt, die EFG-Potentialfunktion $u_2(r)$ ist in Gleichung (1.2.46) angegeben und die einzige Näherung in Gleichung (4.1.1) besteht darin, daß das Kirkwood-Superpositionsprinzip für die Dreiteilchenkorrelationsfunktion verwendet wurde:

$$g_0^{(3)}(r, r', |\vec{r} - \vec{r}'|) = g_0(r) g_0(r') g(|\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (4.1.2)$$

Abb. 4.1.1 zeigt das Ergebnis der Temperaturabhängigkeit der statischen EFG-Korrelationsfunktion im Vergleich mit Ergebnissen der Computersimulation. Die EFG-Korrelation wächst mit der Temperatur an, da geringere Ionenabstände bei höheren Temperaturen zu höheren EFG-Werten am Kernort führen (vgl. Abb. 1.2.3 und 3.1.1). Die Diskrepanz in $\langle |V_{20}|^2 \rangle(T)$ zwischen Theorie und Computersimulation rührt eindeutig von der Verwendung der Kirkwood-Näherung im Dreiteilchenterm her, da dies die einzige Näherung ist, die in die Berechnung einging und da Berechnung und Simulation für den Zweiteilchenterm genau übereinstimmen. Dabei fällt auf, daß - wie allgemein angenommen wird - die Kirkwood-Näherung für kleine Dichten zu guten Resultaten führt, während sie für größere Dichten offensichtlich nicht geeignet ist.

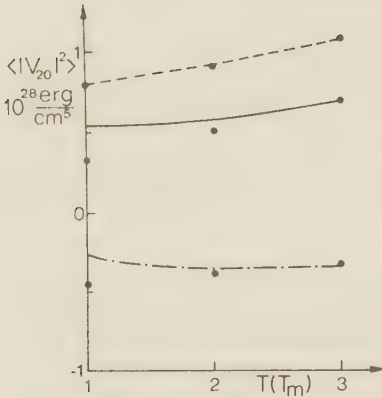


Abb. 4.1.1: Temperaturabhängigkeit der statischen EFG-Korrelationsfunktion (durchgezogen) sowie deren Zwei- (gestrichelt) und Dreiteilchenanteil (strichpunktiiert). Punkte: MD-Simulation

4.1.1 Einige Untersuchungen zur Kirkwood-Näherung

Um festzustellen, inwieweit die oben diskutierte Diskrepanz von der Wahl des EFG-Potentials abhängt, wurde die obige Rechnung bei Zustand I für ein Lenard-Jones-Potential und ein Debye-Hückel-Potential wiederholt und mit den entsprechenden Ergebnissen der Simulationsrechnung verglichen (siehe Tabelle 3.2.2). Dabei wurde kein Wert auf korrekte absolute Größen - also die Vorfaktoren der EFG-Potentiale -

gelegt, sondern lediglich auf das Verhältnis $\Delta_{32} = \left| \frac{\langle |V_{20}|^2 \rangle_{(3)}}{\langle |V_{20}|^2 \rangle_{(2)}} \right|$

und die Abweichung $\Delta_3 = \left| \frac{\langle |V_{20}|^2 \rangle_{(3)}^{\text{Th}} - \langle |V_{20}|^2 \rangle_{(3)}^{\text{Sim}}}{\langle |V_{20}|^2 \rangle_{(3)}^{\text{Sim}}} \right|$.

Die verwendeten Potentiale haben die Form

$$\text{Lenard-Jones} \quad u_2^{\text{LJ}}(r) \propto 7\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \quad (4.1.6)$$

$$\text{Debye-Hückel} \quad u_2^{\text{DH}}(r) \propto (\lambda^2 r^2 + 3\lambda r + 3) \frac{e^{-\lambda r}}{r} \quad (4.1.7)$$

mit $\sigma = 4.5 \text{ \AA}$ (erste Nullstelle des EFG-Potentials $u_0(r)$ Gleichung (1.2.45)) und $\lambda = 2 \text{ \AA}^{-1}$. Die beiden EFG-Potentiale sind zusammen mit dem EFG-Potential $u_2(r)$ Gleichung (1.2.46) in Abb. 4.1.2 dargestellt. Dabei wurde das Lenard-



Abb. 4.1.2: Vergleich verschiedener EFG-Potentiale $u_2(r)$ in willkürlich skalierten Einheiten. Durchgezogen: nach Gleichung (1.2.46); gestrichelt: Lenard-Jones; strichpunktiert: Debye-Hückel.

Jones-EFG-Potential auf die Potentialtiefe des "richtigen" EFG-Potentials normiert; dies ist wegen des fehlenden Minimums im Debye-Hückel-EFG-Potential nicht möglich, weswegen

eine völlig beliebige Skalierung vorgenommen wurde. Abb. 4.1.2 soll lediglich einen Eindruck von der r -Abhängigkeit dieser drei EFG-Potentiale vermitteln.

Tabelle 4.1.1: Die Quotienten Δ_{32} und Δ_3 von Zwei- und Dreiteilchenanteil der statischen EFG-Korrelationsfunktion für verschiedene EFG-Potentiale $u_2(r)$

	Lenard-Jones	Debye-Hückel	Gleichung (1.2.46)
Δ_{32} (Simulation)	0.18	0.46	0.58
Δ_{32} (Theorie)	0.16	0.33	0.34
Δ_3	14 %	27 %	40 %

In der Tabelle 4.1.1 sind die oben genannten Quotienten Δ_{32} und Δ_3 aufgeführt. Offensichtlich ist die Kirkwood-Näherung hier für harte EFG-Potentiale (LJ) besser geeignet, d.h. für die hier betrachtete Form des Integranden führt die höhere Wichtung kleiner Abstände zu einer Verringerung der von der Verwendung der Kirkwood-Näherung stammenden Ungenauigkeiten. Dies wird zusätzlich durch unser Ergebnis untermauert, daß sich die Resultate der Simulation für $\langle |V_{20}|^2 \rangle$ bei Beschränkung auf Teilchen im Umkreis $r < 5.8 \text{ \AA}$ (erste Nullstelle des EFG-Potentials $u_2(r)$ Gleichung (1.2.46)) um die Probe nicht ändern, während sich das berechnete $\langle |V_{20}|^2 \rangle_{(3)}$ bei dieser Einschränkung um 10 % verkleinert (im Vergleich mit der Simulation also verbessert).

Im Rahmen der Kirkwood-Näherung ist die im statischen Dreiteilchenterm

$$\langle |V_{20}|^2 \rangle_{(3)} = n^2 \int_0^\infty dr \int_0^\infty dr' g_0(r) u_2(r) g_0(r') u_2(r') f(r, r') \quad (4.1.8)$$

auftretende Winkelintegration

$$f(r, r') = 2\pi \int_{-1}^{+1} d\xi P_2(\xi) \frac{g_0^{(3)}(r, r', |\vec{r} - \vec{r}'|)}{g_0(r) g_0(r')} \quad (4.1.9)$$

von entscheidender Bedeutung. In dieser Form ist Gleichung (4.1.8) noch exakt. Zur Auswertung der Funktion $f(r, r')$ nehmen wir dann die Kirkwood-Näherung vor:

$$f(r, r') = \pi \int_{-1}^{+1} d\xi (3\xi^2 - 1) g(\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr'\xi}) \quad (4.1.10)$$

Abb. 4.1.3 zeigt den Integranden von $f(r, r')$ für $r=r'=r_0$.

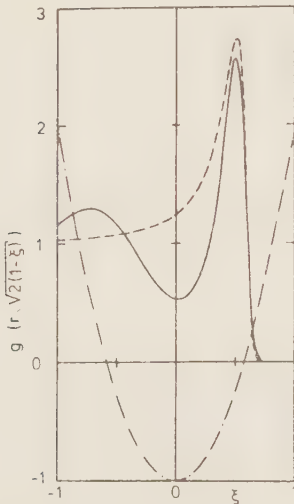


Abb. 4.1.3: Die Funktionen $g(r_0\sqrt{2(1-\xi)})$ (durchgezogen: Simulation; gestrichelt: Gleichung (2.4.12)) und $(3\xi^2 - 1)$ (strichpunktiiert) des Winkelintegranden der statischen Dreiteilchen-EFG-Korrelationsfunktion

Man sieht, daß die Funktion $f(r, r')$ empfindlich vom Verlauf der Funktion $g(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ abhängt. Für $g(|\vec{r} - \vec{r}'|) = 1$ (ideales Gas) ist $f(r, r') = 0$, für eine reale Paarkorrelationsfunktion (etwa aus unserer MD-Simulation) ergibt die numerische Rechnung negative Werte für $f(r, r')$ und für eine für Rubidium unrealistische Form der Paarkorrelationsfunktion nach Gleichung (2.4.12) ($\epsilon = T_m$) wird sogar $\left| \langle |V_{20}|^2 \rangle_{(3)} \right| > \left| \langle |V_{20}|^2 \rangle_{(2)} \right|$, so daß wir unsinnige negative Korrelationszeiten erhalten. Wir haben die Funktion $f(r, r')$ nach Gleichung (4.1.10) für einige Werte von r und r' mit $g(r)$ aus der MD-Simulation für Zustand I berechnet (Abb. 4.1.4). Insbesondere erhalten wir $f(r_0, r_0) = -0.6$ (nächste Nachbarn) und $f(r_1, r_1) = -0.8$, wobei $r_1 = 4.54 \text{ \AA}$ die Lage des Maximums der Funktion $g_0(r)u_2(r)$ angibt, die in Gleichung (4.1.8) die r -Integranden "wichtet".

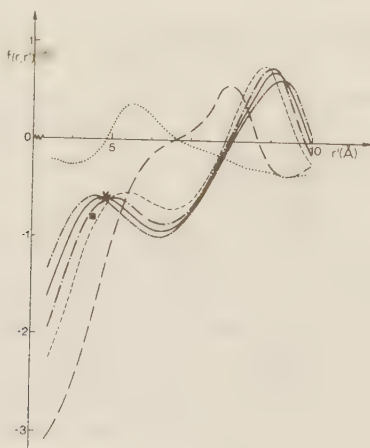


Abb. 4.1.4: Die Funktion $f(r, r')$ Gleichung (4.1.10) für $r = r_0$ (—), $r = 3.7 \text{ \AA}$ (---), $r = 4.4 \text{ \AA}$ (---), $r = 4.7 \text{ \AA}$ (-.-), $r = 5 \text{ \AA}$ (-.-.-), $r = 10 \text{ \AA}$ (.....). * : $f(r_0, r_0)$; ■ : $f(r_1, r_1)$ mit $r_1 = 4.54 \text{ \AA}$

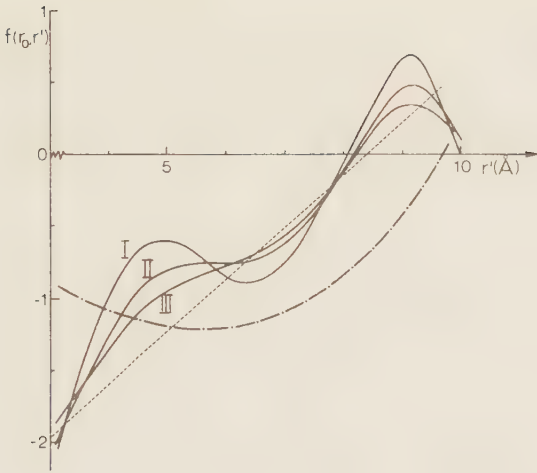


Abb. 4.1.5: Temperaturabhängigkeit der Funktion $f(r_0, r')$ für die drei Zustände von Tabelle 3.1 (durchgezogen). Strichpunktisiert: Gleichung (4.1.13); gestrichelt: $f(r_0, r') = \alpha r' / r_0 - b$ ($\alpha = 1.77$; $b = 3.063$)

Abb. 4.1.5 zeigt die Funktion $f(r_0, r')$ bei den drei Zuständen und damit auch die Temperaturabhängigkeit der Winkelabhängigkeit des Dreiteilchenterms $\langle |V_{20}|^2 \rangle_{(3)}$.

Auf diesem Hintergrund wollen wir nun drei Ansätze zu einer Verbesserung der Kirkwood-Näherung untersuchen. Die Ergebnisse für den Dreiteilchenterm sind in Tabelle 4.1.2 zusammengestellt.

- 1) Wenn die Funktion $f(r, r')$ nur schwach von r, r' abhängt, so können wir sie in Gleichung (4.1.8) durch eine Konstante ersetzen. Setzen wir insbesondere $f(r, r') = -1$ (vgl. obigen Wert für $f(r_1, r_1)$), so können wir schreiben (Brink-

mann, 1982)

$$\begin{aligned}
 \langle |V_{20}|^2 \rangle &= \int_0^\infty dr \, r^2 g_0(r) \left[\frac{u_2(r)}{r^2} \right]^2 \\
 &\quad - \int_0^\infty dr \, r^2 \int_0^\infty dr' \, r'^2 g_0(r) \frac{u_2(r)}{r^2} g_0(r') \frac{u_2(r')}{r'^2} \\
 &= \left\langle \left[\frac{u_2(r)}{r^2} \right]^2 \right\rangle - \left\langle \frac{u_2(r)}{r^2} \right\rangle^2 \quad (4.1.11)
 \end{aligned}$$

wobei die Symbole $\langle \dots \rangle$ bedeuten sollen, daß die thermodynamische Mittelung auf die "Abstandsmittelung"

$\int_0^\infty dr \, r^2 g_0(r)$ beschränkt ist. Die Näherung $f(r, r') = -1$

entspricht in Abb. 4.1.4 einer Parallelen zur r' -Achse. Der Vorteil dieser einfachen Näherung liegt darin, daß

Tabelle 4.1.2: Der statische EFG-Dreiteilchenterm $\langle |V_{20}|^2 \rangle_{(3)}$ für verschiedene Näherungen der Winkelintegration (in Einheiten von 10^{27} erg/cm⁵)

	Zustand I	Zustand II	Zustand III
MD-Simulation	-4.58	-3.95	-3.70
Kirkwood	-2.56	-3.41	-3.65
1) $f(r, r') = -1$	-3.41	-2.77	-2.56
2) $e(\vec{r} - \vec{r}' - r_0)$	-3.65	-2.81	-2.49
3) $g(\vec{r} - \vec{r}' , T_{III})$	-4.03	-3.67	-3.65
$\times r'/r_0 - b$	-4.64	-3.90	-3.67

Gleichung (4.1.11) die Eigenschaften eines Fluktuationsquadrats hat, positiv definit zu sein, was man an Gleichung (4.1.8) nicht nachweisen, sondern nur plausibel machen kann (siehe Kapitel 2.1). Allerdings sind die Ergebnisse dieser Näherung für $\langle |V_{20}|^2 \rangle_{(3)}$ nicht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der MD-Simulation.

- 2) Ebenfalls zu einer erheblichen Vereinfachung des Dreiteilchenterms führt der Ansatz (Bosse, Quitmann, Wetzell, 1980; Wetzell, Bosse, Quitmann, 1981)

$$g_0^{(3)}(r, r', |\vec{r} - \vec{r}'|) = g_0(r) g_0(r') \vartheta(|\vec{r} - \vec{r}'| - r_0) \quad (4.1.12)$$

wobei $\vartheta(r)$ die Stufenfunktion bedeutet. Dann läßt sich die Winkelintegration in Gleichung (4.1.10) analytisch ausführen mit dem Ergebnis

$$f(r, r') = \pi \xi_0 (\xi_0^2 - 1) \quad (4.1.13)$$

wobei

$$\xi_0 = \frac{r^2 + r'^2 - r_0^2}{2rr'} \quad (4.1.14)$$

Damit ist die Dreiteilchenkorrelationsfunktion

$g_0^{(3)}(r, r', |\vec{r} - \vec{r}'|)$ in der Kirkwood-Näherung noch abhängig vom Abstand r_0 . Das Ergebnis dieser Näherung ist für $f(r_0, r')$ in Abb. 4.1.5 eingetragen; Tabelle 4.1.2 zeigt, daß auch diese Näherung nicht zu einer guten Übereinstimmung mit den Ergebnissen der MD-Simulation führt.

- 3) Die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Funktion $f(r, r')$ in Abb. 4.1.5 und der Ergebnisse für den Dreiteilchenterm im Vergleich mit der Simulation legt die Vermutung nahe, daß eine modifizierte Kirkwood-Näherung der

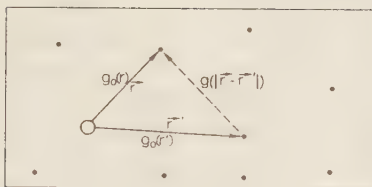
Form

$$g_0^{(3)}(r, r', |\vec{r} - \vec{r}'|; T) = g_0(r; T) g_0(r'; T) g(|\vec{r} - \vec{r}'|; T_{\text{eff}}) \quad (4.1.15)$$

mit einer effektiven Temperatur $T_{\text{eff}} > T_{\text{III}}$ die in unserem Fall benötigten kleineren Werte für $\langle |V_{20}|^2 \rangle_{(3)}$ liefern könnte. Die in Tabelle 4.1.2 eingetragenen Werte zeigen auch eine deutliche Verbesserung bei Verwendung dieser Näherung mit $T_{\text{eff}} = T_{\text{III}}$. Daten der Paarkorrelation für Temperaturen $T > T_{\text{III}}$ liegen leider nicht vor, aber Abb. 4.1.5 legt die Vermutung nahe, daß die Funktion $f(r, r')$ für hohe Temperaturen gegen eine Gerade der Gestalt $f(r, r') = \alpha r'/r_0 - b$ konvergieren könnte. Tatsächlich liefert diese recht willkürliche Annahme die besten Ergebnisse für den Dreiteilchenterm $\langle |V_{20}|^2 \rangle_{(3)}$ im gesamten Temperaturbereich (Tabelle 4.1.2). Wir schließen daraus, daß die verbesserte Kirkwood-Näherung Gleichung (4.1.15) für unseren Fall eine gute Näherung darstellt.

Die guten Ergebnisse der Näherung 3) sind in Übereinstimmung mit dem weiter oben erwähnten Resultat (Tabelle 4.1.1), daß die Kirkwood-Näherung für harte EFG-Potentiale bessere Ergebnisse erzielt als für weiche; denn dort lag der Grund der Verbesserung in der Beschränkung auf kleine Abstände $r < r_0$, während hier in Näherung 3) die Wahl einer hohen effektiven Temperatur eine wesentliche Änderung der funktionalen Form von $g(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ gerade für Abstände $r > r_0$ bewirkt.

Physikalisch bedeutet die Kirkwood-Näherung Gleichung (4.1.2) die Faktorisierung der Korrelation eines Proben-Teilchens mit zwei Flüssigkeitsteilchen in das Produkt der Korrelatio-



nen des Probenteilchens mit den Flüssigkeitsteilchen sowie der Flüssigkeitsteilchen untereinander (siehe nebenstehende Skizze). In unserer Näherung (3) gelangen wir hier also zu dem Ergebnis,

daß man - unter Beibehaltung der Faktorisierung - für die Korrelation der beiden Flüssigkeitsteilchen eine hohe effektive Temperatur annimmt. Dagegen ergab die Betrachtung im vorigen Absatz gerade, daß sich die Flüssigkeitsteilchen um die Probe herum nicht so nahe kommen wie freie Teilchenpaare. Der scheinbare Widerspruch dieser beiden Aussagen löst sich auf, wenn man beachtet, daß die Funktion $P_2(\xi)$ nur den Bereich mittlerer Abstände von $g(|\vec{r}-\vec{r}'|; T_{\text{eff}})$ wichtet (Abb. 4.1.3). Welche effektive Temperatur man für eine solche "Abstandskorrektur" benötigt, läßt sich allgemein nicht sagen. In unserem Fall liegt sie höher als die Siedetemperatur.

Wir möchten zum Ende dieses Abschnitts noch einmal darauf hinweisen, daß das Ergebnis jeder Näherung der Dreiteilchenkorrelationsfunktion davon abhängt, in welcher Integration sie erscheint (Luckas, Lucas, Breitenfelder-Manske und Kohler, 1983); ob die Näherung Gleichung (4.1.15) für andere Integrale als das hier behandelte - etwa für die allgemeine-

re Winkelabhängigkeit $2\pi \int_{-1}^{+1} d\xi P_k(\xi) \frac{g_0^{(3)}(r, r', |\vec{r}-\vec{r}'|)}{g_0(r)g_0(r')}$ - gilt,

bleibt damit noch zu untersuchen.

4.2 Korrelationszeit und Relaxationsrate

Um die Korrelationszeit τ_c (Gleichung (2.2.4)); siehe auch den Beginn dieses Kapitels) numerisch auswerten zu können, benötigen wir einerseits die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$, die in die longitudinalen und vertikalen Vertexfunktionen $W_{L/T}(k)$ über die Funktionen $A(k)$ und $B(k)$ eingeht und andererseits die Spektren der Strom- und Einteilchendichtekorrelationsfunktionen $\Phi_O''(k, \epsilon)$, $\Phi_{L/T}''(k, \epsilon)$, die in die Faltungsintegrale $F_{L/T}(k, \omega)$ eingehen. $g(r)$ haben wir aus der Computersimulation gewonnen, während für die Spektren die in Kapitel 2.3 diskutierten Ansätze zur Verfügung stehen. Alle anderen benötigten Konstanten sind in der Tabelle in Anhang I verzeichnet, es gibt keine freien Parameter. Für die statische EFG-Korrelationsfunktion $\langle |V_{20}|^2 \rangle$ werden die Ergebnisse der Simulation verwendet.

Abb. 4.2.1 zeigt die Integranden der Funktionen $A(k)$ und $B(k)$, mit deren Hilfe sich die Vertexfunktionen $W_{L/T}(k)$

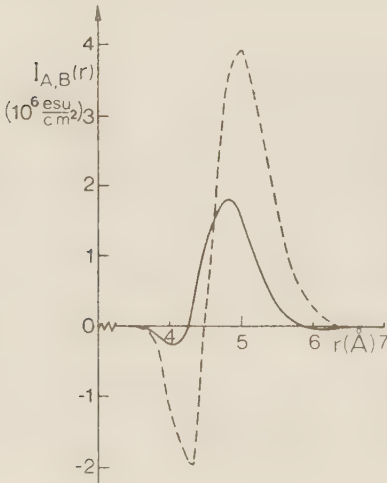


Abb. 4.2.1: Die Integranden der Funktionen $A(k)$ (durchgezogen) und $B(k)$ (gestrichelt) bei $k=k_O$ im Zustand I.

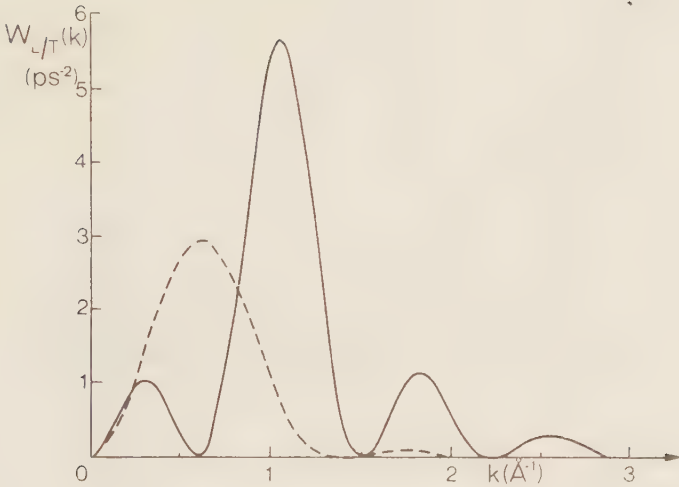


Abb. 4.2.2: Die Vertexfunktionen $W_L(k)$ (durchgezogen) und $W_T(k)$ (gestrichelt) für den Zustand I.

(Abb. 4.2.2) berechnen lassen. Wie bereits erwähnt, läßt die Form der Vertexfunktionen vermuten, daß die hydrodynamischen Spektren eine akzeptable Näherung darstellen könnten, da für longitudinale Zerfälle das Hauptgewicht bei mittleren Wellenzahlen k liegt, wo die Vineyard-hydrodynamische Näherung gute Ergebnisse für die Faltung liefert (Abb. 2.3.3), während das Hauptgewicht der transversalen Zerfälle bei kleineren Wellenzahlen liegt, was die hydrodynamische Näherung für die transversale Faltung nahelegt. Allerdings hatten wir in Kapitel 2.3 bereits bemerkt, daß die hydrodynamisch genäherten transversalen Spektren zu klein ausfallen; die Korrelationszeit τ_c wird daher zu groß werden.

Abb. 4.2.3 bis 4.2.5 zeigen den Einfluß der verschiedenen Näherungen für die Faltungsintegrale $F_{L/T}(k, \omega)$ auf die Aus-

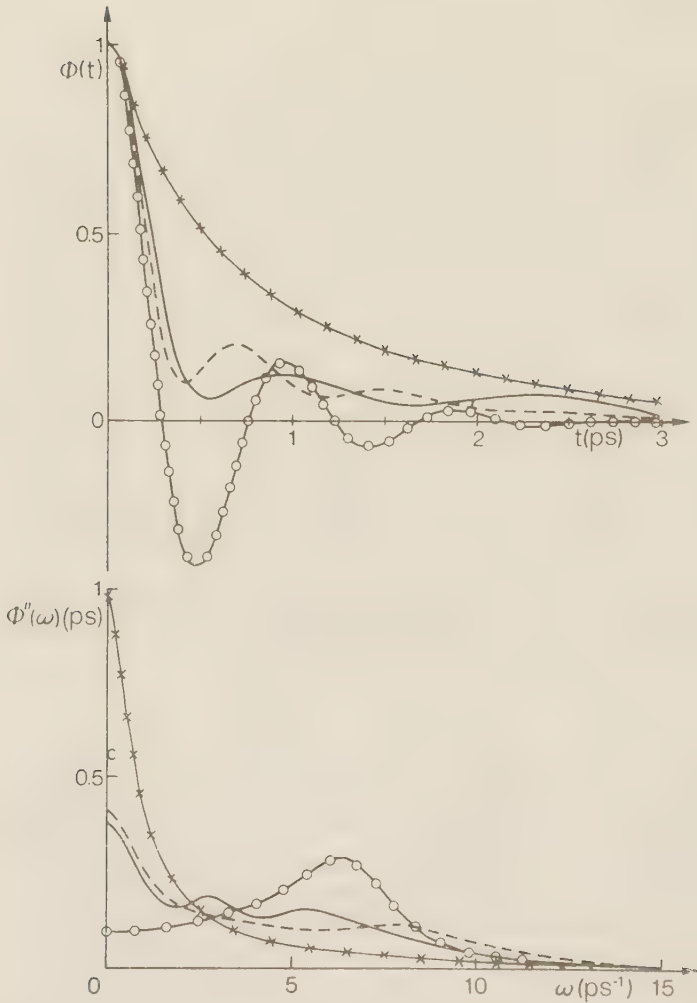


Abb. 4.2.3: Die normierte EFG-Korrelationsfunktion $\Phi(t)$ und ihre Fourier-Transformierte $\Phi''(\omega)$ für den Zustand I. Durchgezogene Kurve: Ergebnisse der MD-Simulation. Die übrigen Kurven zeigen die Ergebnisse der Theorie bei Verwendung der Vineyard-hydrodynamischen (*), der idealen Gas (o) und der Modenkopplungstheorie (-) für die Faltungsintegrale (c: constant memory)

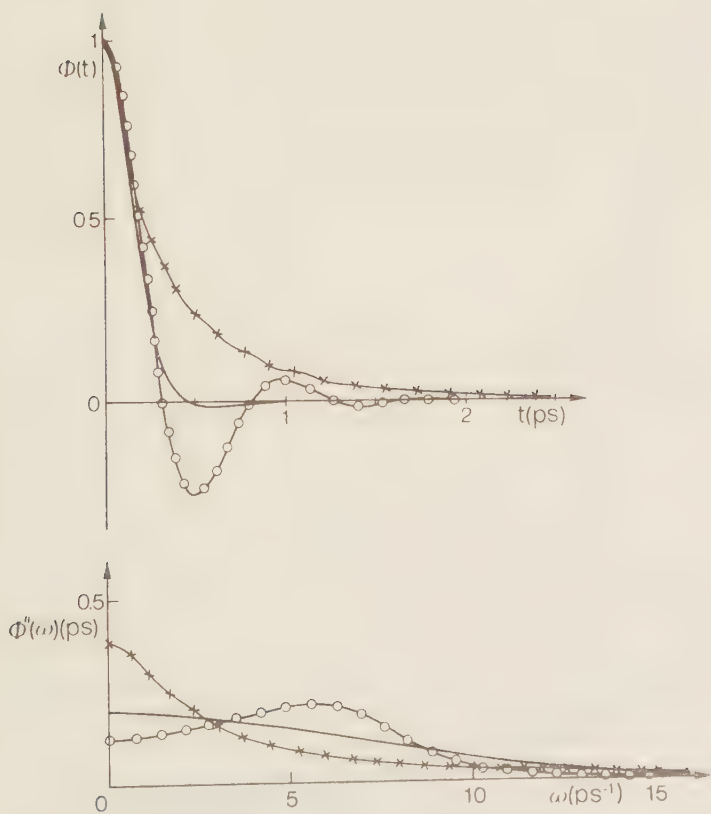


Abb. 4.2.4: Wie Abb. 4.2.3, jedoch für den Zustand II.

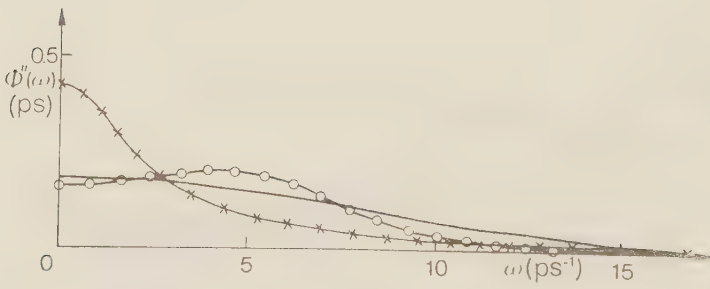
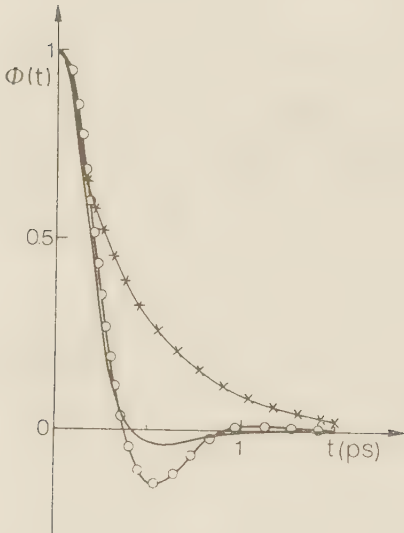


Abb. 4.2.5: Wie Abb. 4.2.3, jedoch für den Zustand III.

wertung der Modenkopplungstheorie für die normierte EFG-Korrelationsfunktion $\phi(t)$ und deren Fourier-Transformierte $\phi(\omega)$ im Vergleich mit den Ergebnissen der Computersimulation (auf die Auftragung der Zeit- und Frequenzabhängigkeit bei der Verwendung der constant-memory-Spektren wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit und der weitgehenden Ähnlichkeit zu den Modenkopplungsspektren verzichtet).

Die Korrelationszeit $\tau_c = \phi''(\omega=0)$ ist in guter Übereinstimmung mit dem MD-Experiment, wenn die mit Hilfe der Modenkopplungstheorie von Bosse, Götze und Lücke (1978c) berechneten Spektren der Stromkorrelationsfunktionen verwendet werden. Leider wurde diese Rechnung nur für den Zustand I durchgeführt und es bleibt zu hoffen, daß sie für weitere Zustände wiederholt werden wird.

Daß der zeitliche Verlauf von $\phi(t)$ für größere Zeiten von der Theorie nicht mehr richtig dargestellt wird, liegt unter anderem an dem Kurzzeitcharakter einer Kettenbruchentwicklung, die nach dem ersten Mori-Schritt abgebrochen wurde (siehe Kapitel 2.2). Dies äußert sich in der Fourier-Transformierten in einer Frequenzverschiebung der Lage des Maximums, zu der die in den Modenkopplungsspektren ebenfalls auftretende Frequenzverschiebung zusätzlich beiträgt. Trotz der Phasenverschiebung in $\phi(t)$ wird das Frequenzverhalten von $\phi(\omega)$ so gut wiedergegeben, daß sich für die Korrelationszeit τ_c die Fehlergrenzen von Theorie und MD-Experiment überschneiden (jeweils etwa 3%).

Die hydrodynamische Näherung der Stromspektren führt zu Korrelationszeiten, die etwa um den Faktor 2.5 zu groß ausfallen. Dies liegt - wie oben bereits erwähnt - fast ausschließlich an der Tatsache, daß die hydrodynamische Näherung für die transversale Stromkorrelationsfunktion nicht geeignet ist; der durch die transversale Vertexfunktion "gewichtete" Wellenzahlbereich geht über den der hydrodynamischen Gültigkeit hinaus.

Die Verwendung der idealen-Gas-Spektren führt auf zu kleine Korrelationszeiten und erweist sich - wie erwartet - nur bei hohen Temperaturen (Zustand III) als sinnvoll. Der Vollständigkeit halber sind der zur Berechnung der frequenzabhängigen EFG-Korrelationsfunktion $\phi''(\omega)$ notwendige Real- und Imaginärteil $K'(\omega)$ und $K''(\omega)$ des Relaxationskerns in Abb. 4.2.6 abgebildet (vgl. Gleichung (2.2.22)). Man sieht, daß der Verlauf von $K''(\omega)$ erheblich von dem einer einfachen Näherung durch eine Konstante oder eine Gauß-Funktion abweicht.

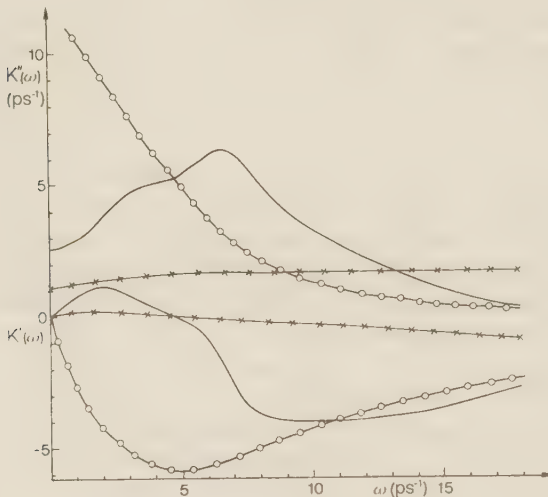


Abb. 4.2.6: Real- und Imaginärteil $K'(\omega)$ und $K''(\omega)$ des Relaxationskerns der EFG-Korrelationsfunktion für Zustand I. Bezeichnung wie in Abb. 4.2.3.

Die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit $\tau_c(T)$ ist in Abb. 4.2.7 dargestellt. Man sieht die gute Übereinstimmung der "vollen" Modenkopplungstheorie mit dem Ergebnis der Simulation, während die Resultate der Theorie bei Ver-

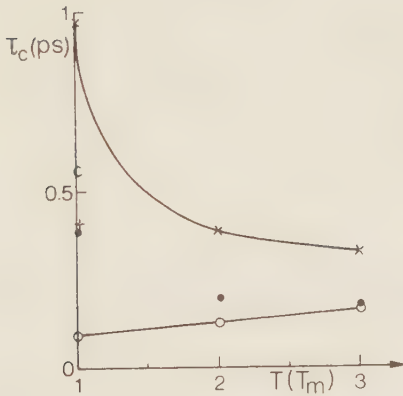


Abb. 4.2.7: Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit τ_c . Die Punkte bezeichnen die Resultate der MD-Simulation, das Kreuz das Ergebnis der Theorie bei Verwendung der Modenkopplungsspektren. Sonstige Bezeichnung wie in Abb. 4.2.3.

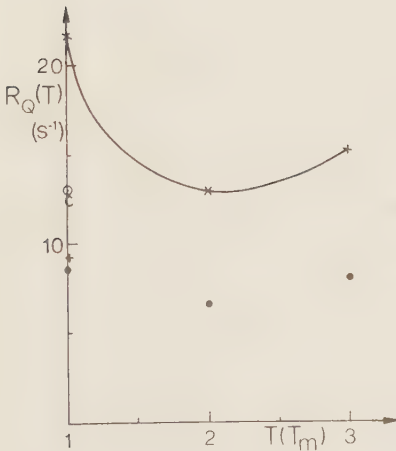


Abb. 4.2.8: Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate $R_Q(T)$. $\odot$: Experiment von Holcomb und Norbergh (1955). Sonstige Bezeichnung wie in Abb. 4.2.7.

wendung der hydrodynamischen Stromspektren zu groß ausfallen und die idealen Gas-Spektren zu keinem realistischen Temperaturverhalten der Korrelationszeit führen. Aus diesem unterschiedlichen Verhalten können wir jedoch schließen, daß die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit von den Stromkorrelationen bestimmt wird, also im Fall der Vineyard-hydrodynamischen Näherung durch die Transportkoeffizienten D und v .

Für das Endergebnis der Relaxationsrate $R_Q(T)$ (Abb. 4.2.8) schließlich gelten die gleichen Bemerkungen wie für die Korrelationszeit. Zusätzlich haben wir hier den Vergleich mit dem Experiment von Holcomb und Norberg (1955) zur Verfügung. Die experimentell gefundene Rate ist allerdings mit großer Unsicherheit behaftet. Die gesamte Relaxationsrate $R_1 = R_m + R_Q$, wobei R_m die magnetische Relaxationsrate bedeutet, beträgt am Schmelzpunkt: $R_1(T_m) = 360 \text{ s}^{-1}$. Nun kann durch die Methode der Isotopentrennung die magnetische Rate absepariert werden. Der Wert von R_Q ist aber im Verhältnis zu R_m so klein, daß eine Abschätzung für R_Q mit großem Fehler behaftet ist: $R_Q(T_m) = (13 \pm 25) \text{ s}^{-1}$. Dadurch liegen sowohl die Ergebnisse der Computersimulation als auch die Ergebnisse der Theorie innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Der Versuch einer genaueren experimentellen Bestimmung von R_Q wäre sehr wünschenswert und ist für die nähere Zukunft geplant (Haas, 1983). Man beachte, daß sowohl die Simulation als auch die Theorie zeigen, daß $R_Q(T)$ für höhere Temperaturen wieder ansteigt. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die Relaxationsrate ein Produkt von zwei Funktionen ist, die ein unterschiedliches Temperaturverhalten aufweisen. Während die Korrelationszeit τ_c mit der Temperatur abnimmt, wächst die statische EFG-Korrelationsfunktion so stark an, daß sie für hohe Temperaturen das Temperaturverhalten von $R_Q(T)$ dominiert. Andeutungen dieser Art hatte man bereits in einigen Experimenten gefunden (Nishiyama, 1980; v. Hartrott, Hadijuana, Quitmann, Riegel, Schweickert, 1976); dieses Temperaturverhalten von $R_Q(T)$ wird entscheidend durch die Probe mitbestimmt (Willeke, 1981; Wetzels, Bosse, Quitmann, 1981).

5. Zusammenfassung

Bei der Berechnung der Kernquadrupolrelaxationsrate $R_Q(T)$ für flüssiges Rubidium stellen sich drei sehr unterschiedliche Probleme:

- 1) die Bestimmung des EFG-Potentials $u_2(r)$
- 2) die Bestimmung der statischen EFG-Korrelationsfunktion $\langle |V_{20}|^2 \rangle$, bei der sehr wesentlich die Dreiteilchenkorrelationsfunktion eingeht
- 3) die Bestimmung der EFG-Korrelationszeit τ_C , in die die Dynamik der Flüssigkeit eingeht.

Für das temperaturabhängige EFG-Potential wurde ein Ausdruck hergeleitet, der abstandsabhängige Abschirmeffekte der Probenhülle berücksichtigt, indem eine wellenzahlabhängige Abschirmfunktion $r(q)$ eingeführt wurde, die über eine Hankel-Transformation in einer einfachen Beziehung zu Sternheimers $\gamma(r)$ steht. Dies führt zu einem effektiven ionischen EFG-Potential ("screened ion model"), bei dem die Ionen eine Abschirmladungswolke "mit sich ziehen".

Da in diese Form des effektiven EFG-Potentials nur noch die Positionen der Ionen als dynamische Variable eingehen, konnten wir die EFG-Korrelationsfunktionen auf Dichtekorrelationsfunktionen der Flüssigkeit umschreiben. Dies gestattete uns, die statische EFG-Korrelationsfunktion durch statische Zwei- und Dreiteilchenverteilungsfunktionen der Flüssigkeit auszudrücken und die für die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen entwickelte Modenkopplungstheorie von Bosse, Götze und Zippelius (1978) auf die formal ähnliche zeitabhängige EFG-Korrelationsfunktion anzuwenden.

Bei der Berechnung der statischen EFG-Korrelationsfunktion ergab sich die Notwendigkeit der Verwendung der Kirkwood-Näherung, deren Güte nicht genau bekannt ist, während wir für die Berechnung der Korrelationszeit auf die Eingabe von Stromkorrelationsfunktionen angewiesen waren, die nur

bei einer Temperatur aus einer Modenkopplungsrechnung bekannt sind. Um die Anwendbarkeit einer Vineyard-hydrodynamischen Näherung für diese Stromkorrelationsfunktionen im gesamten Temperaturbereich zu überprüfen, wurde die Näherung auf die Berechnung der temperaturabhängigen Diffusionskonstanten angewendet. Wir erhielten die Stokes-Einstein-Beziehung und insbesondere für das OCP gute Übereinstimmung mit Experimenten.

Es wurde eine MD-Computersimulation für drei Temperaturen durchgeführt. Sie zeigte für die statische EFG-Korrelationsfunktion $\langle |V_{20}|^2 \rangle$, daß die Verwendung der Kirkwood-Näherung nur bei hohen Temperaturen möglich ist, während sie bei Temperaturen um den Schmelzpunkt zu Abweichungen bis zu 40% führt. Eine einfache Modifizierung der Kirkwood-Näherung wurde vorgeschlagen, die in unserem Fall zu einer deutlichen Verbesserung im gesamten Temperaturbereich führte.

Nach Berechnung der Korrelationszeit τ_c zeigte der Vergleich der Simulation mit dem Ergebnis der Theorie, die keine freien Parameter enthält, daß die Verwendung der Vineyard-hydrodynamischen Stromkorrelationsfunktionen den charakteristischen Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate $R_Q(T)$ gut wiedergibt, daß aber nur die Verwendung der berechneten Stromkorrelationsfunktionen eine quantitative Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Simulation zeigt. Theorie und Simulation sind in Übereinstimmung mit der vorhandenen Messung der Kernquadrupolrelaxationsrate in flüssigem Rubidium.

Anhang I Einheiten und verwendete Parameter

In allen Computerprogrammen sind durchgängig die folgenden reduzierten cgs-Einheiten verwendet worden:

$$\text{Länge : } 1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\text{Zeit : } 1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$$

$$\text{Masse : } 1 \text{ g} = 10^{-24} \text{ g}$$

und die Temperatur in Kelvin.

In der vorliegenden Arbeit sind dann alle Einheiten im cgs-System. Zur Umrechnung in praktische Einheiten geben wir hier folgende Relationen an:

$$\text{Ladung : } 1 \text{ esu} = 10^{-9}/\hat{c}_0 \text{ Coulomb}$$

$$\text{Potential : } 1 \text{ esu/cm} = 100 \hat{c}_0 \text{ Volt}$$

$$\text{Energie : } 1 \text{ erg (=esu}^2/\text{cm)} = 10^{-7} \text{ Joule}$$

$$\text{EFG-Quadrat : } 1 \text{ erg/cm}^5 = \hat{c}_0^2 10^4 \text{ (V/cm}^2\text{)}^2$$

$$\text{wobei } \hat{c}_0 = 2.99792458.$$

Zur Umrechnung in atomare Einheiten a.u.:

$$\text{Energie : } 1 \text{ erg} = 2.294 \cdot 10^{10} \text{ a.u.}$$

$$\text{EFG-Quadrat : } 1 \text{ erg/cm}^5 = 1.059 \hat{c}_0^2 10^{-32} \text{ a.u.}$$

In der folgenden Tabelle sind die verwendeten Parameter für flüssiges Rubidium zusammengestellt.

Tabelle A1: Parameter für flüssiges Rubidium

T_m/K	312
T_{boil}/K	953
$\tilde{T}/T_m$	3.4 ^{a)}
$n(T_m)/\text{\AA}^{-3}$	0.01031 ^{b)}
$m/10^{-24}g$	141.917
$D(T_m)/\text{\AA}^2\text{ps}^{-1}$	0.24 ^{c)}
$n(T_m)/10^{-24}g\text{\AA}^{-1}\text{ps}^{-1}$	67.13 ^{d)}
$Q/10^{-8}\text{\AA}^2$	0.26 ^{e)} (+ 4%)
I	5/2 ^{e)}
γ_∞	-42.13 ^{f)}
Z^*	1
$R_C/\text{\AA}$	1.296 ^{g)}
m^*/m	0.89 ^{g)}
$q_s/\text{\AA}^{-1}$	2.25
$k_F(T_m)/\text{\AA}^{-1}$	0.6732 ^{g)}
$r_s(T_m)/\text{\AA}$	2.851 ^{g)}
$A(T_m)$	1.0114 ^{g)}
$B(T_m)$	0.2419 ^{g)}
$r_O/\text{\AA}$	4.85 ^{c)}
$\sigma/\text{\AA}$	4.25
$k_O/\text{\AA}^{-1}$	1.54 ^{c)}

a) Faber (1972), p160

b) Shpil'rain und Yakimovich (1967)

c) Rahman (1974)

d) Andrade und Dobbs (1952);, Weatherford und Johnston (1964)

e) Fuller (1976); Q Sternheimer-korrigiert

f) Lauer, Marathe und Trautwein (1979)

g) Singwi, Sjölander, Tosi und Land (1970)

Anhang II Fourier-Transformation, Faltungssatz,
Hankel-Transformationen, Bessel-Funktionen

Für Fourier-Transformationen wird folgende Konvention benutzt

$$F(\vec{r}) = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} f(\vec{k}) \quad ; \quad f(\vec{k}) = \int d^3 r e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} F(\vec{r}) \quad (\text{A.II.1})$$

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} e^{-i\omega t} g(\omega) \quad ; \quad g(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2} e^{i\omega t} G(t) \quad (\text{AII.2})$$

Als die Faltung zweier Funktionen $f(\vec{k})$, $h(\vec{k})$ (bzw. $F(\vec{r})$, $H(\vec{r})$) wird definiert

$$[f * h](\vec{k}') = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} f(\vec{k}) h(\vec{k}' - \vec{k})$$

bzw. (A.II.3)

$$[F * H](\vec{r}') = \int d^3 r F(\vec{r}) H(\vec{r}' - \vec{r}) \quad .$$

Der Faltungssatz lautet dann, daß die Fourier-Transformation des Produktes der beiden Fourier-Transformierten

$$F(\vec{r}) = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} f(\vec{k}) \quad (\text{AII.4})$$

$$H(\vec{r}) = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} h(\vec{k})$$

gerade die Faltung der beiden Funktionen $f(\vec{k})$ und $h(\vec{k})$ ist:

$$[f * h](\vec{k}) = \int d^3 r e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} F(\vec{r}) H(\vec{r}) \quad (\text{AII.5})$$

mit der Umkehrung

$$[F * H](\vec{r}) = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} f(\vec{k}) h(\vec{k}) \quad . \quad (\text{AII.6})$$

Zur Demonstration der Methode sei der Beweis von Gleichung (AII.5) kurz angegeben

$$\begin{aligned}
 \int d^3r \, e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} F(\vec{r}) H(\vec{r}) &= \\
 &= \int d^3r \, e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left[\int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} f(\vec{k}') \right] \left[\int \frac{d^3k''}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k}'' \cdot \vec{r}} h(\vec{k}'') \right] \\
 &= \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3k''}{(2\pi)^3} f(\vec{k}') h(\vec{k}'') \cdot (2\pi)^3 \delta(\vec{k}'' - (\vec{k} - \vec{k}')) \\
 &= \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} f(\vec{k}') h(\vec{k} - \vec{k}')
 \end{aligned}$$

Mit Hilfe des Faltungssatzes Gleichung (AII.6) läßt sich auch schnell die in Gleichung (2.2.28) verwendete Umschreibung des EFG-Operators zeigen: aus Gleichung (1.2.38) folgt

$$(\text{mit der Abkürzung } u_{20}(\vec{r} - \vec{r}') = Y_{20}(\Omega_{\vec{r} - \vec{r}'}') \frac{u_2(|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2})$$

$$\begin{aligned}
 V_{20} &= \int d^3r \, \rho_0(\vec{r}) \int d^3r' \, u_{20}(\vec{r} - \vec{r}') \rho(\vec{r}') \\
 &= \int d^3r \, \rho_0(\vec{r}) \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{20}(\vec{k}) \rho(\vec{k}) \\
 &= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} u_{20}(\vec{k}) \rho_0(-\vec{k}) \rho(\vec{k}) \quad . \quad (AII.6)
 \end{aligned}$$

Die Funktion $h(y)$ heißt Hankel-Transformierte der Funktion $f(x)$, wenn (Erdelyi, 1954)

$$h(y) = \int_0^\infty dx \, \sqrt{xy} J_\nu(xy) f(x) \quad (AII.7)$$

Dabei ist $J_\nu(xy)$ eine Besselfunktion erster Art der Ordnung ν (Abramowitz und Stegun, 1965, p.358). Für halbzahlige Indizes ν erhalten wir die sphärischen Besselfunktionen erster Art (Abramowitz und Stegun, 1965, p.437; Messiah, 1961, p.494)

$$j_\nu(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{\nu+1/2}(z) \quad . \quad (\text{AII.8})$$

Die in dieser Arbeit häufiger auftretenden Ordnungen seien hier explizit aufgeführt

$$j_0(z) = \frac{\sin z}{z} \quad ; \quad j_1(z) = \frac{\sin z}{z^2} - \frac{\cos z}{z} \quad (\text{AII.9})$$

$$j_2(z) = 3 \frac{\sin z}{z^3} - 3 \frac{\cos z}{z^2} - \frac{\sin z}{z} = 3 \frac{j_1(z)}{z} - j_0(z) \quad .$$

Als Beispiel geben wir die Hankel-Transformierte der Gleichung (1.2.42) $q\Gamma(q) = q\gamma_\infty e^{-(q/q_S)^2}$ nach Gleichung (1.2.29)

$$\text{an } (x = \frac{rq_S}{2})$$

$$\begin{aligned} \gamma(r) &= \gamma_\infty \frac{r^2}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty dq \sqrt{qr} J_{5/2}(qr) q e^{-(q/q_S)^2} \\ &= \gamma_\infty \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \gamma(5/2; x^2) \\ &= \gamma_\infty \left[\operatorname{erf}(x) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \left(\frac{2}{3} x^3 + x \right) \right] \quad , \quad (\text{AII.10}) \end{aligned}$$

Dabei folgt der erste Schritt nach der Formel von Erdelyi (1954, p.30, Nr.11), im zweiten Schritt wurde von der Rekur-

sionsformel $\gamma(v+1; x) = v\gamma(v; x) + x^v e^{-x}$ der unvollständigen Gammafunktion Gebrauch gemacht und schließlich wurde noch die Definition der Fehlerfunktion (Abramowitz und Stegun, 1965, p.262) benutzt:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \gamma\left(\frac{1}{2}; x^2\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x dt e^{-t^2} \quad (\text{AII.11})$$

Schließlich geben wir noch die Ergebnisse einiger Integrale von sphärischen Besselfunktionen an:

$$\int_0^\infty \frac{dx}{x^2} j_2(x) = \frac{1}{4} \quad (\text{AII.12})$$

$$\int_0^\infty \frac{dx}{x} j_2(x) = \frac{1}{3} \quad (\text{AII.13})$$

$$\int_0^\infty dx j_2(x) = \frac{\pi}{4} \quad (\text{AII.14})$$

$$\int_0^\infty dx x^2 j_2(x) = \frac{3\pi}{2} \quad (\text{AII.15})$$

$$\int_0^\infty dr r^2 j_2(kr) j_2(qr) = \frac{\pi}{2} \frac{\delta(q-k)}{q^2} \quad (q \neq k) \quad (\text{AII.16})$$

$$\int_0^\infty dq j_2(qr) j_2(qr') = \frac{\pi}{10} \left[\frac{r'^2}{r^3} \vartheta(r-r') + \frac{r^2}{r'^3} \vartheta(r'-r) \right] \quad (\text{AII.17})$$

Dabei ist

$$\vartheta(r-r') = \begin{cases} 1 & r > r' \\ 0 & r < r' \end{cases} \quad (\text{AII.18})$$

die Stufenfunktion.

Anhang III Antworttheorie

Die lineare Antworttheorie (Kubo, 1957, 1961; s.a. Martin, 1968; Fetter und Walecka, 1971; Forster, 1975; Hansen und McDonald, 1976) beschreibt die Reaktion eines Systems auf eine (kleine) äußere Störung, die zu einem Zeitpunkt t_0 eingeschaltet wird. Zur Zeit $t < t_0$ befinde sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht. Das System ist charakterisiert durch einen Dichteoperator ρ (mit $\text{Tr}\{\rho\}=1$), der im Gleichgewicht gegeben ist durch

$$\rho(t < t_0) = \rho_0 = \frac{\exp(-\beta H_0)}{\text{Tr}\{\exp(-\beta H_0)\}}, \quad (\beta = \frac{1}{k_B T}) \quad (\text{AIII.1})$$

wobei H_0 der Hamilton-Operator des Systems im Gleichgewicht ist.

Zum Zeitpunkt t_0 schalten wir nun eine zeitabhängige äußere Störung $H'(t)$ ein

$$H(t) = H_0 + H'(t) \quad . \quad (\text{AIII.2})$$

Die Störung $H'(t)$ sei klein und von der Form

$$H'(t) = A \quad a(t) \quad (\text{AIII.3})$$

(Die folgenden Überlegungen lassen sich leicht auf den

Fall $H'(t) = \int d^3r \sum_i A_i(\vec{r}, t) a_i(\vec{r}, t)$ verallgemeinern.)

A ist ein Kopplungsoperator, der einer Observablen des Systems entspricht, und $a(t)$ ist eine Funktion, die die verallgemeinerten äußeren Kräfte repräsentiert, z.B. $A=M$ (Magnetisierung) und $a(t) = H$ (äußeres Magnetfeld).

Der Erwartungswert einer Observablen B zur Zeit t ist gegeben durch

$$\langle B(t) \rangle_{ne} = \text{Tr}\{B \rho\} \quad (\text{AIII.4})$$

(ne: Nichtgleichgewicht), wobei $\rho = \rho(t)$ der Dichteoperator des Systems für $t > t_0$ ist.

Nehmen wir nun an, daß die Observable B nicht explizit zeitabhängig ist, sondern nur über die dynamischen Variablen, dann kann man Gleichung (AIII.4) auf zwei Weisen interpretieren:

1. im Heisenberg-Bild: $B(t)$ ändert sich aufgrund der Zeitabhängigkeit der dynamischen Variablen bei konstantem Dichteoperator $\rho = \rho_0$.
2. im Schrödinger-Bild: $B(t)$ ist zeitunabhängig, aber die Zeitabhängigkeit der dynamischen Variablen ist in der zeitlichen Entwicklung des Dichteoperators enthalten.

In beiden Fällen ist

$$\langle B(t) \rangle_{ne} = \text{Tr}\{\rho_0 U^{-1}(t, t_0) B(t_0) U(t, t_0)\}, \quad (\text{AIII.5})$$

wobei $U(t, t_0)$ der unitäre Evolutionsoperator ist, der die Zeitentwicklung des Systems beschreibt und der Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d}{dt} U(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} (H_0 + H') U(t, t_0) \quad (\text{AIII.6})$$

gehorcht mit der Anfangsbedingung $U(t_0, t_0) = 1$. Definieren wir $U(t, t_0) = U_0(t, t_0) U'(t, t_0)$ mit

$$\frac{d}{dt} U_0 = -\frac{i}{\hbar} H_0 U_0, \text{ so erhalten wir}$$

$$\frac{d}{dt} U'(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} H'_{H_0}(t) U'(t, t_0) \quad (\text{AIII.7})$$

mit dem Operator im Wechselwirkungsbild

$$O_{H_0}(t) = U_0^{-1}(t, t_0) O(t) U_0(t, t_0). \text{ Die Lösung von Gleichung}$$

(AIII.7) ist

$$\begin{aligned} U'(t, t_0) = & 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H'_{H_0}(t') + \\ & + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' H'_{H_0}(t') H'_{H_0}(t'') + \dots \end{aligned} \quad (\text{AIII.8})$$

so daß wir aus Gleichung (AIII.5) in linearer Näherung erhalten

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\rho_0 U^{-1}(t, t_0) B(t_0) U(t, t_0)) &= \text{Tr}(\rho_0 U'^{-1}(t, t_0) B_{H_0}(t) U'(t, t_0)) \\ &= \text{Tr}(\rho_0 (B_{H_0} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' [B_{H_0}(t), A_{H_0}(t')] a(t'))) \end{aligned} \quad (\text{AIII.9})$$

bzw. mit der schreibtechnischen Vereinfachung $\langle B \rangle = \text{Tr} \{ \rho_0 B \}$ und unter Fortlassung der die Operatoren im Wechselwirkungsbild kennzeichnenden Indizes:

$$\langle B(t) \rangle_{ne} - \langle B(t) \rangle = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle [B(t), A(t')] \rangle a(t') \quad (\text{AIII.10})$$

Da wir an Einschalteffekten nicht interessiert sind, setzen wir $t_0 = -\infty$ und schreiben (das Vorzeichen ist Konvention)

$$\langle \delta B(t) \rangle = - \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{AB}(t-t') a(t') \quad (\text{AIII.11})$$

mit der Antwortfunktion

$$\begin{aligned} \chi_{AB}(t-t') &= \frac{i}{\hbar} \theta(t-t') \langle [B(t), A(t')] \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \theta(t-t') \langle [B(t-t'), A] \rangle \end{aligned} \quad (\text{AIII.12a})$$

(die letzte Gleichung folgt aus der zyklischen Vertauschbarkeit von Operatoren unter der Spurbildung, s.a. Gleichung (AIII.5)).

Die Fourier-Transformierte

$$\chi_{AB}''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2} e^{i\omega t} \chi_{AB}(t) \quad (\text{AIII.12b})$$

heißt die dynamische Suszeptibilität des Systems, durch die durch Gleichung (AIII.11) die Antwort auf die Störung (AIII.5) beschrieben wird.

Wir wollen als erstes Beispiel die Untersuchung von Relaxationseffekten behandeln (Kapitel 1). Wird zur Zeit $t=0$ ein statisches Feld abgeschaltet, so ist $a(t) = h \theta(-t)$ und wir erhalten aus Gleichung (AIII.11) (Bosse, 1974)

$$\langle \delta B(t) \rangle_{ne} = -\Phi_{AB}(t) \quad (\text{AIII.13})$$

mit dem verallgemeinerten Relaxationstensor

$$\Phi_{AB}(t) = \int_t^{\infty} d\tau \chi_{AB}(\tau) h \quad (\text{AIII.14})$$

Mit Hilfe der Kubo-Identität (Kubo, 1959)

$$\frac{i}{\hbar} \langle [B(\tau), A] \rangle = -\beta \frac{\partial}{\partial \tau} \langle \delta B(\tau) \delta A_{\beta} \rangle \quad (\text{AIII.15})$$

$$(A_{\beta} = \int_0^{i\hbar\beta} \frac{d\lambda}{i\hbar\beta} A(\lambda))$$

läßt sich der Relaxationstensor darstellen durch

$$\begin{aligned} \phi_{AB}(t) &= -\beta \int_t^{\infty} d\tau \, \theta(\tau) \frac{\partial}{\partial \tau} \langle \delta B(\tau) \delta A_{\beta} \rangle \, \hbar \\ &= \{ \theta(t)_{\beta} \langle B(t) A_{\beta} \rangle - \beta \lim_{t \rightarrow \infty} \langle B(t) A_{\beta} \rangle \\ &\quad + \theta(-t)_{\beta} \langle B A_{\beta} \rangle \} \, \hbar . \end{aligned}$$

Im Hochtemperaturlimes ($\beta \rightarrow 0$) ist das Integrationsintervall $d\lambda$ so klein, daß $A_{\beta} = A$. Falls wir außerdem nur Zeiten $t > 0$ betrachten, so erhalten wir

$$\langle \delta B(t) \rangle_{ne} = -\beta \langle B(t) A \rangle + \beta \lim_{t \rightarrow \infty} \langle B(t) A \rangle . \quad (\text{AIII.16})$$

Als zweites Beispiel behandeln wir eine stationäre Störung, wie sie in Kapitel 1.2 betrachtet wird, die zu einem Zeitpunkt $t=0$ eingeschaltet und deren Auswirkung bei großen Zeiten $t \rightarrow \infty$ betrachtet wird. Es ist dann $a(t) = \theta(t)$ in Gleichung (AIII.11) zu setzen und wir erhalten als Antwort des Systems, wobei wir hier neben der linearen Antwort noch die quadratische und kubische Antwort betrachten:

$$\begin{aligned}
\langle \delta B \rangle_{ne} = & \lim_{\substack{\epsilon \rightarrow 0 \\ t \rightarrow \infty}} \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' e^{-\epsilon t'} \langle [B(t), A(t')] \rangle + \right. \\
& + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t dt' e^{\epsilon t'} \int_0^{t'} dt'' e^{-\epsilon t''} \langle [[B(t), A(t')], A(t'')] \rangle + \\
& - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_0^t dt' e^{-\epsilon t'} \int_0^{t'} dt'' e^{\epsilon t''} \int_0^{t''} dt''' e^{-\epsilon t'''} \langle [[[B(t), A(t')], A(t'')], A(t''')] \rangle \Big\}
\end{aligned}$$

Wegen der zyklischen Vertauschbarkeit insbesondere der Zeit-evolutionsoperatoren unter der Spurbildung können wir die Substitution $\tau=t-t'$, $\tau'=t-t''$, $\tau''=t-t'''$ vornehmen und erhalten nach Ausführen des Grenzübergangs und einer erneuten Substitution $\tau'=\tau+\tau'$ und $\tau''=\tau'+\tau''$ das Ergebnis

$$\begin{aligned}
\langle \delta B \rangle_{ne} = & -\frac{i}{\hbar} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_0^\infty d\tau e^{-\epsilon \tau} \langle [B(\tau), A] \rangle + \\
& + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_0^\infty d\tau e^{-\epsilon \tau} \int_0^\infty d\tau' e^{-\epsilon \tau'} \langle [[B(\tau), A], A(-\tau')] \rangle \\
& - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^3 \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_0^\infty d\tau e^{-\epsilon \tau} \int_0^\infty d\tau' e^{-\epsilon \tau'} \int_0^\infty d\tau'' e^{-\epsilon \tau''} \langle [[[B(\tau), A], A(-\tau')], A(-\tau'-\tau'')] \rangle
\end{aligned}$$

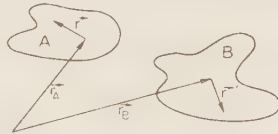
(AIII.17)

Anhang IV Verallgemeinerte Multipolentwicklung

Die Wechselwirkungsenergie zweier Ladungsverteilungen A und B mit den Ladungsdichten $\tilde{\rho}_A$ und $\tilde{\rho}_B$ lässt sich schreiben als

$$H = \int d^3r \int d^3r' \frac{\tilde{\rho}_A(\vec{r}_A + \vec{r}) \tilde{\rho}_B(\vec{r}_B + \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}' + \vec{r}_{AB}|} \quad (\text{AIV.1})$$

wobei $\vec{r}_A, \vec{r}_B$ - wie in der Skizze angedeutet - Ortsvektoren bezüglich eines raumfesten Koordinatensystems sind und $\vec{r}_{AB} = \vec{r}_A - \vec{r}_B$.



Mit Hilfe der Relation

$$\frac{1}{|\vec{r}|} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{k^2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{AIV.2})$$

(Fourier-Transformierte des Coulomb-Potentials) und der Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen (Messiah, 1961, p.497)

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} i^{\ell} j_{\ell}(kr) Y_{\ell m}^*(\Omega_{\vec{r}}) Y_{\ell m}(\Omega_{\vec{r}'}) \quad (\text{AIV.3})$$

erhalten wir unter Beachtung der Dreieigenschaft der Kugelflächenfunktionen (Messiah, 1961, p.1057) aus Gleichung (AIV.1)

$$H = \sum_{\ell_1 \ell_2 \ell_3=0}^{\infty} \sum_{m_1 m_2 m_3} C(\ell_1, \ell_2, \ell_3; m_1, m_2, m_3) Y_{\ell_1 m_1}(\Omega_{r_{AB}}^+) \cdot$$

$$\cdot \int_0^{\infty} dk j_{\ell_1}(kr_{AB}) k^{\ell_2+\ell_3} Q_{\ell_2 m_2}^A(k) Q_{\ell_3 m_3}^{B*}(k) \quad (\text{AIV.4})$$

mit den verallgemeinerten Multipolmomenten

$$Q_{\ell m}^A(k) = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} (2\ell+1)!! \int d^3r \tilde{\rho}_A(\vec{r}_A + \vec{r}) \frac{j_{\ell}(kr)}{k^{\ell}} Y_{\ell m}(\Omega_{\vec{r}}^+) \quad (\text{AIV.5})$$

und der Konstanten

$$C(\ell_1 \dots m_3) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} (-1)^{\ell_3} \delta_{\ell_1+\ell_2+\ell_3, 2L} \frac{L!}{(2\ell_2-1)!!(2\ell_3-1)!!} \sqrt{\frac{(2\ell_1+1)}{(2L+1)!}} \cdot$$

$$\cdot \frac{\sqrt{(2L-2\ell_1)!(2L-2\ell_2)!(2L-2\ell_3)!}}{(L-\ell_1)!(L-\ell_2)!(L-\ell_3)!} \begin{pmatrix} \ell_1 \ell_2 \ell_3 \\ m_1 m_2 m_3 \end{pmatrix} \quad (\text{AIV.6})$$

wobei $L \in \mathbb{N}$ (d.h. die Konstante C verschwindet, wenn $\ell_1+\ell_2+\ell_3$ nicht geradzahlig ist) und der letzte Faktor ein 3_j -Symbol ist (z.B. Messiah, 1961, Anhang C) sowie $(-1)!! = 1$ gilt.

Für eine sehr kleine Ausdehnung der Ladungsverteilung A reduziert sich das zugehörige verallgemeinerte Multipolmoment

$$\text{wegen } \lim_{x \rightarrow 0} j_{\ell}(x) = \frac{x^{\ell}}{(2\ell+1)!!} \quad (\text{Messiah, 1961, p.490}) \text{ auf}$$

$$Q_{\ell m}^A = \frac{4}{2\ell+1} \int d^3r \, r^\ell \tilde{\rho}_A(\vec{r}_A + \vec{r}) Y_{\ell m}(\hat{r}) \quad (\text{AIV.7})$$

unabhängig von q , was mit der Definition von Multipolmomenten nach Abragam (1961) übereinstimmt, wie sie auch von Sholl (1967, 1974) verwendet wird. Der entscheidende Vorteil dieser verallgemeinerten Multipolentwicklung ist der Umstand, daß man nicht - wie sonst in der üblichen Entwicklung von

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad \text{nach Legendre-Polynomen - eine Unterscheidung}$$

nach $r_1 \leq r_2$ treffen muß. Wollten wir von der k (Wellenzahl-) Darstellung zur r (Orts)-Darstellung zurückkehren, so würde diese Unterscheidung wiederkehren über sogenannte Weber-Schafheitlin-Integrale des Typs (Watson, 1966, p.405)

$$\int_0^\infty \frac{dk}{k} J_\mu(kr_1) J_\mu(kr_2) = \frac{1}{2\mu} \left\{ \theta(r_1 - r_2) \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^\mu + \theta(r_2 - r_1) \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^\mu \right\} \quad (\text{AIV.8})$$

(siehe auch Anhang II).

Anhang V Einige Ergänzungen zur Berechnung des EFG-Potentials

Hüllenabschirmfunktion

In Kapitel 1.2 wurde die q-abhängige Hüllenabschirmfunktion definiert als

$$\Gamma(q) = \int \frac{dk}{2\pi^2} \frac{k^2}{q^2} \chi_2^H(k, q) \quad , \quad (\text{AV.1})$$

Wir wollen hier eine Relation zwischen der Hüllenelektronenladungsdichtesuszeptibilität

$$\chi^H(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt e^{-0t} \langle [\hat{\rho}^H(\vec{r}, t), \hat{\rho}^H(\vec{r}')] \rangle \quad (\text{AV.2})$$

und Sternheimers Abschirmfunktion $\gamma(r)$ herstellen, die über die Hankel-Transformation Gleichung (2.1.29) mit $\Gamma(q)$ verbunden ist. Aufgrund der Rotationsinvarianz der ungestörten Hüllenelektronenzustände können wir $\chi^H(\vec{r}, \vec{r}')$ nach Kugelflächenfunktionen entwickeln

$$\chi^H(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \chi_{\ell}^H(r, r') Y_{\ell m}^*(\Omega_{\vec{r}}^+) Y_{\ell m}(\Omega_{\vec{r}'}^+) \quad . \quad (\text{AV.3})$$

Benutzen wir außerdem die Entwicklung (AIV.3) und die Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen, so erhalten wir als Fourier-Transformierte von Gleichung (AV.3)

$$\begin{aligned} \chi^H(\vec{k}, \vec{p}) &= \int d^3r \int d^3r' e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}'} \chi(\vec{r}, \vec{r}') \\ &= \sum_{\ell, m} \chi_{\ell}^H(k, p) Y_{\ell m}(\Omega_{\vec{k}}^+) Y_{\ell m}^*(\Omega_{\vec{p}}^+) \end{aligned} \quad (\text{AV.4})$$

mit

$$\chi_k^H(k, p) = (4\pi)^2 \int dr' \int dr'' r'^2 r''^2 j_k(kr) j_k(pr') \chi_k^H(r, r') \quad (\text{AV.5})$$

Damit erhalten wir aus den Gleichungen (1.2.29) und (AV.1) unter Verwendung des Integrals (AII.17)

$$\gamma(r) = \frac{4\pi}{5} \int \frac{dr'}{r'} \left\{ \int_0^r \frac{dr''}{r''} r''^5 \chi_2^H(r', r'') + r^5 \int \frac{dr''}{r r''} \chi_2^H(r', r'') \right\} \quad (\text{AV.6})$$

Leitungselektronenabschirmfunktion

Für die Leitungselektronen verläuft die Diskussion ähnlich, wir haben nur zusätzlich die Translationsinvarianz zu berücksichtigen. Die Abschirmfunktion $G(q)$ war definiert als

$$G(q) = \frac{4\pi}{q^2} \frac{\chi^L(q)}{V} \quad (\text{AV.7})$$

Wegen der Translations- und Rotationsinvarianz der Leitungselektronenzustände ist die Suszeptibilität

$$\chi^L(|\vec{r}-\vec{r}'|) = \frac{1}{\hbar} \int_0^\infty dt e^{-0t} \langle [\hat{\rho}^L(\vec{r}, t), \hat{\rho}^L(\vec{r}')] \rangle \quad (\text{AV.8})$$

nur eine Funktion des Abstandsbetrags. Daher lautet die Fourier-Transformierte

$$\begin{aligned} \chi^L(\vec{k}, \vec{q}) &= \int d^3r \int d^3r' e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}'} \chi^L(|\vec{r}-\vec{r}'|) \\ &= \int d^3r' e^{-i(\vec{k}+\vec{q}) \cdot \vec{r}'} \int d^3r e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \chi^L(|\vec{r}-\vec{r}'|) \\ &= (2\pi)^3 e^{-i(\vec{k}+\vec{q}) \cdot \vec{0}} \frac{\chi^L(k)}{V} \end{aligned}$$

wobei aus Dimensionsgründen mit dem Volumen erweitert wurde.
Die Rücktransformation

$$\begin{aligned} \chi^L(|\vec{r}-\vec{r}'|) &= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{-ik \cdot (\vec{r}-\vec{r}')} \frac{\chi^L(k)}{V} \\ &= \frac{2}{\pi} \int dk k^2 \frac{\chi^L(k)}{V} \sum_{lm} j_l(kr) j_l(kr') Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}}) Y_{lm}^*(\Omega_{\vec{r}'}) \end{aligned} \quad (\text{AV.10})$$

(wobei die Entwicklung (AIV.3) benutzt wurde) wird zur Herleitung von Gleichung (1.2.20) benötigt.

Berechnung von $\langle H_{KHLI}^{(2)} \rangle$

Wir wollen hier die ausführliche Rechnung zum ersten Term der Gleichung (1.2.31) angeben, die gleichzeitig auch die Berechnung der Gleichungen (1.2.20) und (1.2.25) verdeutlicht. Der Term quadratischer Antwort ist

$$\langle H_{KHLI}^{(2)} \rangle = \left(\frac{1}{\hbar}\right)^2 \int_0^\infty dt e^{-0t} \int_0^\infty dt' e^{-0t'} \langle [[H_{KH}^{(2)}(t), H_{HL}^{(2)}], H_{LI}^{(2)}(-t')] \rangle \quad (\text{AV.11})$$

Einsetzen der Hamilton-Operatoren $H_{KH}^{(2)}$, $H_{HL}^{(2)}$, $H_{LI}^{(2)}$ aus

den Gleichungen (1.2.15), (1.2.17) und (1.2.18) und der verallgemeinerten Quadrupolmomente Gleichung (1.2.5) führt bei Berücksichtigung der Definitionen der Ladungsdichtesuszeptibilitäten (AV.2), (AV.8) und Beachtung der Vertauschbarkeit der Operatoren $\tilde{\rho}^L(\vec{r})$ und $\tilde{\rho}_H(\vec{r})$ auf

$$\langle H_{\text{KHLI}}^{(2)} \rangle = \sum_{m_1, m_2, m_3, = -2}^{+2} Q_{2m}^K \sum_{i=1}^N V_{2m}^{I*}(\vec{r}_{i0}) \frac{r_{i0}^3}{3} \cdot$$

$$\cdot 64 \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dq \, q^2 \int_0^{\infty} dk \int_0^{\infty} dp \, j_2(pr_{i0}) \cdot$$

$$\cdot \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \int d^3 r_4 \, j_2(qr_1) \, j_2(kr_2) \, j_2(kr_3) \, j_2(pr_4) \cdot$$

$$\cdot Y_{2m_1}^*(\Omega_{\vec{r}_1}) Y_{2m_2}(\Omega_{\vec{r}_2}) Y_{2m_3}^*(\Omega_{\vec{r}_3}) Y_{2m_4}(\Omega_{\vec{r}_4}) \cdot$$

$$\cdot \chi^H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi^L(|\vec{r}_3 - \vec{r}_4|) \quad . \quad (\text{AV.12})$$

Benutzen wir nun für die Ladungsdichtesuszeptibilitäten

$\chi^H(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ und $\chi^L(|\vec{r}_3 - \vec{r}_4|)$ die Entwicklungen (AV.3) und

(AV.10) sowie Formel (AV.5), so können wir unter Beachtung der Orthogonalitätsrelationen der Kugelflächenfunktionen die Winkelintegration ausführen. Mit Hilfe des Integrals (AII.16) für die $\vec{r}_3$ - und $\vec{r}_4$ -Integration erhalten wir schließlich

$$\langle H_{\text{KHLI}}^{(2)} \rangle = \sum_{m=-2}^{+2} Q_{2m}^K \sum_{i=1}^N V_{2m}^{I*}(\vec{r}_{i0}) \frac{r_{i0}^3}{3} \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dq \, q^2 j_2(qr_{i0}) \cdot$$

$$\cdot \int_0^{\infty} \frac{dp}{2\pi^2} \frac{p^2}{q^2} \chi_2^H(q, p) \frac{4\pi}{q^2} \frac{\chi^L(q)}{v} \quad (\text{AV.13})$$

was gerade der erste Term in Gleichung (1.2.32) ist, wenn man die Definitionen für $r(q)$ und $G(q)$ einsetzt (Gleichungen (AV.1) und (AV.7)). Die Berechnung des zweiten Terms von Gleichung (1.2.32) erfolgt ganz analog; die Vertauschung der Argumente der Suszeptibilitätsfunktionen in (AV.12) führt allerdings dazu, daß kein einfaches Produkt $r(q)G(q)$ mehr erscheint.

Ortsraumdarstellung für $\langle \mu_{KHLI}^{(2)} \rangle$

Wir wollen hier die in Gleichung (1.2.33) auftretende q -Integration in eine Ortsraumintegration umschreiben, um die Analogie zu den Ergebnissen von Lodge (1976) hervorzuheben. Dazu gehen wir wieder von Gleichung (AV.12) aus und führen wie oben die Winkelintegration mit Hilfe der Darstellungen (AV.3) und (AV.10) für die Suszeptibilitäten durch. Anstelle der r -Integration führen wir jetzt mit Hilfe der Integrale (AII.15) und (AII.17) die p -, k -, und q -Integration aus, so daß wir als Ergebnis die Gleichung

$$\langle \mu_{KHLI}^{(2)} \rangle = \sum_{m=-2}^{+2} Q_{2m}^K \sum_{i=1}^N V_{2m}^{I*}(r_{i0}) \int_0^{\infty} \frac{dr}{r} \gamma(r) g^L(r_{i0}; r) \quad (\text{AV.14})$$

erhalten. Analog für den zweiten Term von Gleichung (1.2.33):

$$\langle \mu_{KHLI}^{(2)} \rangle = \sum_{m=-2}^{+2} Q_{2m}^K \sum_{i=1}^N V_{2m}^{I*}(r_{i0}) \int_0^{\infty} \frac{dr}{r} \gamma(r_{i0}; r) g^L(r) \quad (\text{AV.15})$$

Dabei ist

$$\gamma(r) = \int_0^{\infty} \frac{dr'}{r'} \gamma(r; r') \quad , \quad g^L(r) = \int_0^{\infty} \frac{dr'}{r'} g^L(r; r') \quad (\text{AV.16})$$

mit

$$\gamma(r; r') = \frac{4\pi}{5} \left\{ \int_0^r \frac{dr''}{r''} r''^3 \chi_2^H(r', r'') + r' \int_r^{\infty} \frac{dr''}{r''} \chi_2^H(r', r'') \right\} \quad (\text{AV.17})$$

und

$$g^L(r; r') = \frac{4\pi}{5} \left\{ \int_0^r \frac{dr''}{r''} r''^5 x_2^L(r', r'') + r^5 \int_r^\infty \frac{dr''}{r''} x_2^L(r', r'') \right\} \quad (\text{AV.18})$$

wobei hier

$$x_2^L(r, r') = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dk k^2 j_2(kr) j_2(kr') \frac{x^L(k)}{v} \quad (\text{AV.19})$$

Wie am Ende von Anhang IV bereits angedeutet, erhalten wir also über die Weber-Schafheitlin-Integrale des Typs (AII.17) die durch die Anwendung der verallgemeinerten Multipolentwicklung vermiedene Unterscheidung in $r \lesseqgtr r_{i0}$ wieder zurück. Für $r_{i0} \rightarrow \infty$ entsprechen die Gleichungen (AV.14) und (AV.15) denjenigen Gleichungen der Arbeit von Lodge (1976), in denen er die Abschirmfunktionen $\gamma(r)$ und $\beta(r)$ einführt (s.a. den Übersichtsartikel von Kaufmann und Vianden, 1979). $\gamma(r; r')$ hängt zusammen mit der Funktion $\beta(r)$ (Krieger, 1983)

$$\beta(r) = r^{-5} \int_0^\infty \frac{dr'}{r'} r'^5 \gamma(r, r') \quad (\text{AV.20})$$

Da wir uns hier auf die Berechnung eines effektiven ionischen EFG-Potentials beschränkt haben, enthalten die elektronischen Abschirmfunktionen immer noch den ionischen Abstandsparameter r_{i0} . Man beachte, daß sich zwar $g^L(r; r')$ über die Gleichungen (AV.19) und (AV.7) aus der bekannten Funktion $G(q)$ berechnen läßt, nicht aber die Funktion $\gamma(r; r')$ aus dem bekannten $\gamma(r)$. Hierzu wird in jedem Fall die Suszeptibilität $\chi_2^H(r, r')$ benötigt (Krieger, 1983, für Wasserstoff).

EFG-Potential in kubischer Antwort: $\langle H_{KLHLI}^{(2)} \rangle$

Der im letzten Abschnitt von Kapitel 1.2. erwähnte Term kubischer Antwort lautet (vgl. Gleichung (AIII.17))

$$\langle H_{KLHLI}^{(2)} \rangle = - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty dt e^{-0t} \int_0^\infty dt' e^{-0t'} \int_0^\infty dt'' e^{-0t''} \cdot$$

$$\cdot \langle [[[H_{KL}^{(2)}(t), H_{LH}^{(2)}], H_{HL}(-t')], H_{LI}(-t'-t'')] \rangle$$

(AV.21)

Einsetzen der Hamilton-Operatoren aus den Gleichungen (1.2.15), (1.2.17), (1.2.18) sowie der verallgemeinerten Quadrupolmomente Gleichung (1.2.5) führt auf den Erwartungswert

$$\langle [[[\tilde{\rho}^L(\vec{r}_1, t), \tilde{\rho}^L(\vec{r}_2) \tilde{\rho}^H(\vec{r}_3)], \tilde{\rho}^H(\vec{r}_4, -t') \tilde{\rho}^L(\vec{r}_5, -t'')], \tilde{\rho}^L(\vec{r}_6, -t'-t'')] \rangle$$

der sich nicht wie im Fall quadratischer Antwort in Hüllen- und Leitungselektronenerwartungswerte faktorisieren läßt. Damit ist in diesem Rahmen ein einfacher Vergleich mit der von Lodge (1976) für diesen Term angegebenen Abschirmfunktion $\alpha(r, r')$ nicht möglich.

Anhang VI Berechnung der Amplitude $\hat{p}^\mu(k)$

Der Ausdruck für die Amplitude $\hat{p}^\mu(k)$ ($\mu=x,y,z$) lautet zunächst ohne Normierung mit Gleichung (2.2.28) für LV_{20} :

$$\begin{aligned}
 p^\mu(\vec{k}) &= (LV_{20} | \rho_0(-\vec{k}) j^\mu(\vec{k})) \\
 &= \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} u_{20}(\vec{p}) \sum_{\gamma=x}^{y,z} p^\gamma \frac{1}{k_B T} [\langle j_0^{\gamma*}(-\vec{p}) \rho^*(\vec{p}) \rho_0(-\vec{k}) j^\mu(\vec{k}) \rangle \\
 &\quad - \langle \rho_0^*(-\vec{p}) j^{\gamma*}(\vec{p}) \rho_0(-\vec{k}) j^\mu(\vec{k}) \rangle]
 \end{aligned}$$

und mit Gleichung (2.2.27b) für Dichte- und Stromoperatoren $\rho(\vec{k})$ und $j(\vec{k})$

$$\begin{aligned}
 p^\mu(\vec{k}) &= - \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} u_{20}(\vec{p}) \sum_{\gamma=x}^{y,z} p^\gamma \frac{1}{k_B T} \cdot \\
 &\quad \cdot \langle e^{i(\vec{k}-\vec{p}) \cdot \vec{r}_0} \sum_{i,j=1}^N v_i^\gamma v_j^\mu e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}_i} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \rangle
 \end{aligned}$$

wobei der erste Term verschwand, da nur die Mittelung über das Quadrat der Geschwindigkeit von Null verschieden ist:

$$\langle v^2 \rangle = v_{th}^2 = \frac{k_B T}{m} \quad (\text{thermische Geschwindigkeit } v_{th}). \text{ Damit}$$

ergibt sich

$$p^\mu(\vec{k}) = - \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} [p^\mu u_{20}(\vec{p})] \frac{1}{m} \langle \sum_{j=1}^N e^{-i(\vec{k}-\vec{p}) \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_0)} \rangle$$

und mit Hilfe des Faltungssatzes (AII.5)

$$\begin{aligned}
 p^\mu(\vec{k}) &= -\frac{1}{m} \int d^3r \, e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left[-i \frac{d}{dr_\mu} u_{20}(\vec{r}) \right] \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i0}) \right\rangle \\
 &= i \frac{n}{m} \int d^3r \, e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} g_0(r) \frac{d}{dr_\mu} u_{20}(\vec{r}) \quad ,
 \end{aligned}$$

wobei die Definition Gleichung (2.1.2) der Paarverteilungsfunktion $g_0(r)$ berücksichtigt wurde. Mit der Normierung (s.a. Gleichung (2.2.33)) erhalten wir das Zwischenergebnis

$$(\beta = \frac{1}{k_B T})$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{p}^\mu(\vec{k}) &= \frac{(\langle V_{20} | \rho_0(-\vec{k}) j^\mu(\vec{k}) \rangle)}{\sqrt{\beta \langle |V_{20}|^2 \rangle \beta \langle |j^\mu(\vec{k})|^2 \rangle}} \\
 &= \frac{i \cdot n}{\sqrt{\beta N m \langle |V_{20}|^2 \rangle}} \int d^3r \, e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} g_0(r) \frac{d}{dr_\mu} u_{20}(\vec{r}) \quad . \quad (\text{AVI.1})
 \end{aligned}$$

Die Differentiation von $u_{20}(\vec{r})$ lässt sich noch etwas weiter ausführen:

$$\frac{d}{dr_\mu} u_{20}(\vec{r}) = \frac{u_2(r)}{r^2} \frac{d}{dr_\mu} y_{20}(\hat{n}_r) + y_{20}(\hat{n}_r) \frac{d}{dr_\mu} \frac{u_2(r)}{r^2}$$

und mit Hilfe der Formel

$$\frac{d}{dr_\mu} f(r) = \frac{r_\mu}{r} \frac{d}{dr} f(r) \quad (\text{AVI.2})$$

erhalten wir weiter

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr_\mu} u_{20}(\vec{r}) &= \frac{r_\mu}{r^2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (3\delta_{z\mu} - 1) \frac{u_2(r)}{r^2} + \frac{r_\mu}{r^2} Y_{20}(\hat{n}_r) \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} - \frac{4}{r^2} \right] u_2(r) \\ &= \frac{r_\mu}{r^2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (3\delta_{z\mu} - 1) \frac{u_2(r)}{r^2} + \frac{r_\mu}{r^2} Y_{20}(\hat{n}_r) \frac{u_3(r)}{r^2} \end{aligned}$$

(AVI.3)

wobei

$$u_v(r) = \sqrt{\frac{4\pi}{45}} r^{2v} \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right]^v u(r) \quad . \quad (\text{AVI.4})$$

Um die in den Vertexfunktionen $W_{L/T}(k)$ Gleichung (2.2.40) auftretende Winkelintegration ausführen zu können, wollen

wir den Ausdruck $\frac{d}{dr_\mu} u_{20}(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ etwas umschreiben.

Wir bedienen uns dabei der folgenden Relationen, zu deren Herleitung lediglich Gleichung (AVI.2) auszunutzen ist

$$\text{i) } r_\mu e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} = -ir \frac{k_\mu}{k} D_1(kr) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$$\text{ii) } r_\mu r_z^2 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} = ir^3 \left[\frac{k_\mu k_z^2}{k^3} D_3(kr) - (2\delta_{\mu z} + 1) \frac{k_\mu}{k} \frac{D_2(kr)}{kr} \right] e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$$\text{iii) } r_\mu r^2 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} = ir^3 \left[\frac{k_\mu}{k} D_3(kr) - 5 \frac{k_\mu}{k} \frac{D_2(kr)}{kr} \right] e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

wobei

$$D_v(x) = x^v \left[-\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right]^v$$

sodaß

$$D_v(x) \frac{\sin x}{x} = j_v(x) \quad (\text{AVI.5})$$

gerade die Definition der Besselfunktion darstellt (siehe Anhang II). Damit können wir Gleichung (AVI.1) schreiben

$$(\alpha = \frac{4\pi k_B T n^2}{m \langle |V_{20}|^2 \rangle})$$

$$\begin{aligned} \hat{p}^\mu(\vec{k}) = & \frac{1}{8\pi} \sqrt{\frac{5a}{N}} \int \frac{d^3r}{r^3} g_0(r) \left\{ \frac{k_\mu}{k} (6\delta_{\mu z} - 2) u_2(r) D_1(kr) + \right. \\ & + \frac{k_\mu}{k} (6\delta_{\mu z} - 2) u_3(r) \frac{D_2(kr)}{kr} \\ & \left. - \frac{k_\mu}{k} \left(3 \frac{k_z^2}{k^2} - 1 \right) u_3(r) D_3(kr) \right\} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \end{aligned}$$

Ausführen der r -Winkelintegration und Beachtung von Gleichung (AVI.5) führt schließlich auf

$$\hat{p}^\mu(\vec{k}) = \sqrt{\frac{5a}{N}} \frac{k_\mu}{k} \left[(3\delta_{\mu z} - 1) A(k) + \left(3 \frac{k_z^2}{k^2} - 1 \right) B(k) \right] \quad (\text{AVI.6})$$

wobei

$$A(k) = \int_0^\infty \frac{dr}{r} g_0(r) \left[u_2(r) j_1(kr) + u_3(r) \frac{j_2(kr)}{kr} \right] \quad (\text{AVI.7a})$$

$$B(k) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dr}{r} g_0(r) u_3(r) j_3(kr) \quad (\text{AVI.7b})$$

Anhang VII Positivität der Diffusionskonstanten
in Gleichung (2.4.11)

In Gleichung (2.4.11) stellt sich die Frage, ob immer $\Lambda < 1$ gilt, so daß die Diffusionskonstante positiv bleibt. Wir betrachten dazu Gleichung (2.4.10a). Da aus Abb.1 der Arbeit von Bosse, Götze und Zippelius (1978) hervorgeht, daß $V_L(k) < 1$, erwarten wir den Hauptbeitrag zum Integral in Gleichung (2.4.10a) aus dem Maximum des Strukturfaktors und setzen daher zur Abschätzung $S(k) \approx k_s \delta(k-k_0)$ (k_s : "Halbwertsbreite" des Peaks von $S(k)$), so daß

$$\Lambda \approx \frac{1}{12\pi^2 n} k_s k_0^2 V_L^2(k_0) \quad .$$

Benutzen wir weiter, daß $n \approx \frac{3}{4\pi r_0^3}$, $r_0 k_0 \approx 2\pi$ und $V_L^2(k_0) \approx \frac{1}{4}$

(siehe oben zitierte Abbildung), so folgt

$$\Lambda \approx \frac{r_0 k_s}{9} \quad .$$

Da für Flüssigkeiten im allgemeinen $3 \text{ \AA} < r_0 < 6 \text{ \AA}$ und $k_s < 1 \text{ \AA}$, so wird auch $\Lambda < 1$ sein. Diese Abschätzung dürfte allerdings bei höheren Temperaturen versagen, wenn der Peak von $S(k)$ breiter wird und nicht mehr näherungsweise durch eine δ -Funktion wiedergegeben werden kann.

Literaturverzeichnis

In Parenthese | | sind die Seitenzahlen dieser Arbeit angegeben, auf denen das betreffende Werk zitiert ist.

Abragam, A. (1961), The Principles of Nuclear Magnetism,
Oxford |9, 12, 13, 16, 141|

Abragam, A., R.V. Pound (1953), Phys. Rev. 92, 943 |10|

Abramowitz, M., I. Stegun (1965), Handbook of Mathematical
Funktions, Dover, New York |131, 132|

Alder, B.J., T. Wainwright (1970), Phys. Rev. A1, 18 |47|

Andrade da C., E.N., E.R. Dobbs (1952), Proc. Roy. Soc. London
A211, 12 |63, 81, 128|

Andrew, E.R. (1955), Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge
|9|

Ashcroft, N.W. (1966), Phys. Lett. 23, 48; (1969), J.
Phys. C1, 232 |24,32|

Balescu, R. (1963), Statistical Mechanics of Charged Particles,
Interscience, London |49|

Bansal, R., W. Bruns (1978), Phys. Rev. A18, 1637 |42|

Bernu, B., P. Vieillefosse (1978), Phys. Rev. A18, 2345 |84,
85|

Block, R., J.B. Suck, W. Gläser, W. Freyland, F. Hensel (1976),
Ber. d. Bunsen Ges. 80, 718 |95|

- Bosse, J. (1974), Magnetische Relaxation, Vorlesungsskripte
|13, 136|
- Bosse, J., H. Gabriel, W. Vollmann (1975), phys. stat. sol(b)
68, 81 |12, 13, 14|
- Bosse, J., W. Götze, M. Lücke (1978a), Phys. Rev. A17, 434
|10, 48, 51, 54|
- Bosse, J., W. Götze, M. Lücke (1978b), Phys. Rev. A17, 447
|61|
- Bosse, J., W. Götze, M. Lücke (1978c), Phys. Rev. A18, 1176
|61, 62, 68, 71, 72, 73|
- Bosse, J., W. Götze, A. Zippelius (1978), Phys. Rev. A18,
1214 |52, 54, 76, 77, 86, 121, 125|
- Bosse, J., K. Kubo (1978), Phys. Rev. A18, 2337 |83|
- Bosse, J., T. Munakata (1982), Phys. Rev. A25, 2763 |69,70|
- Bosse, J., D. Quitmann, C. Wetzel (1980), J. Phys. (France)
41, C8-378 |11, 113|
- Bosse, J., D. Quitmann, C. Wetzel (1983), Phys. Rev. A, im
Druck |34, 90|
- Brinkmann, R. (1982), private Mitteilung |111|
- Brush, S.G., H.L. Sahlin, E. Teller (1966), J. Chem. Phys.
45, 2101 |83, 84|
- Cartledge, G., R.L. Havill, J.M. Titman (1973), J. Phys.
F3, 213 |10|
- Cartledge, G., R.L. Havill, J.M. Titman (1976), J. Phys.
F6, 639 |10|

- Copley, J.R., S.W. Lovesey (1975), Rep. Prog. Phys. 38, 461
|47, 63|
- Corbett, J.W., J. Wank (1956), J. Chem. Phys. 25, 422 |81|
- Cornell, D.A. (1967), Phys. Rev. 153, 208 |10|
- El-Hanany, U., D. Zamir (1972), Phys. Rev. B5, 30; (1969)
183, 809 |10|
- Enderby, J.E. (1972) in: S. Takeuchi (ed.), Proc. 2nd Int.
Conf. on Liquid Metals, Tokyo, Taylor and Francis |93,
94|
- Engström, S., Bo Jönsson, B. Jönsson (1982), J. Mag. Res.
50, 1 |97|
- Erdelyi, A. (1954), ed., Tables of Integral Transforms, McGraw-
Hill, New York |130, 131|
- Faber, T.E. (1972), Theory of Liquid Metals, Cambridge, p.
160 |128|
- Fetter, A.L., J.D. Walecka (1971), Quantum Theory of Many-
Particle Systems, McGraw-Hill, New York |133|
- Foley, H.M., R.M. Sternheimer, D. Tycko (1954), Phys. Rev.
93, 734 |25, 26|
- Forster, D. (1975), Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry
and Correlation Functions, W.A. Benjamin, Reading |47,
50, 61, 62, 66, 70, 133|
- Franz, G., W. Freyland, W. Gläser, F. Hensel, E. Schneider
(1980), J. Phys. (France) 41, C8-194 |91, 93, 94|

- Fuller, G.H. (1976), J. Phys. Chem. Ref. Data 5, 835 | 128|
- Gabriel, H. (1969), Phys. Rev. 181, 506 |13|
- Götze, W., M. Lücke (1975), Phys. Rev. A11, 2173 |54|
- Götze, W., A. Zippelius (1976), Phys. Rev. A14, 1842 |61|
- Haas, H. (1983), Hahn Meitner Institut Berlin, private Mitteilung |124|
- Hansen, J.P. (1973), Phys. Rev. A8, 3096 |83, 84|
- Hansen, J.P., I.R. McDonald, E.L. Pollock (1975), Phys. Rev. A11, 1025 |84, 85|
- Hansen, J.P., I.R. McDonald (1976), Theory of Simple Liquids, Academic Press, London |69, 133|
- Hartrott, M. von, J. Hadijuana, D. Quitmann, D. Riegel, H. Schweickert (1976), Z. Phys. A278, 303 |124|
- Holcomb, D.F., R.F. Norberg (1955), Phys. Rev. 98, 1074 |10, 123, 124|
- Hsieh, M., R.A. Swalin (1974), Acta Met. 22, 219 |81, 82|
- Hubbard, P.S. (1974), Phys. Rev. A9, 481 |16|
- Kadanoff, L.P., P.C. Martin (1963), Ann. Phys. (N.Y.) 24, 419 |53|
- Kaufmann, E.N., R.J. Vianden (1979), Rev. Mod. Phys. 51, 161 |176|

Kerlin, A.L., W.G. Clark (1975), Phys. Rev. B12, 3533 |10|

Keyes, T. (1977), in: B.J. Berne (ed.), Statistical Mechanics
Part B, Modern Theoretical Chemistry Vol. 6, p259 |48,
54|

Kirkwood, J.G. (1935), J. Chem. Phys. 3, 300 |42, 105ff|

Krieger, U. (1983), Diplomarbeit, Freie Universität Berlin
|26, 27, 147|

Knight, W.D., A.G. Berger, V. Heine (1959), Ann. Phys. (NY)
8, 173 |20|

Korringa, J. (1950), Physica 16, 601 |10|

Kubo, R. (1957), J. Phys. Soc. Japan 12, 570 |133|

Kubo, R. (1959), in: Lectures In Theoretical Physics, ed.
W. Brittin, L. Dunham, Interscience, New York |137|

Kubo, R. (1961), in: Proceedings of the Scottish Summer School
|133|

Landau, L.D., E.F. Lifschitz (1970), Lehrbuch der theoretischen
Physik, Band V, Statistische Physik, Akademie
Verlag Berlin |50|

Larsson, A.J., C. Roxbergh, A. Lodding (1972), Phys. Chem.
Liq. 3, 137 |81, 82|

Lauer, S., V.R. Marathe, A. Trautwein (1979), Phys. Rev.
A19, 1852 |26, 30, 128|

- Levesque, D., L. Verlet (1970), Phys. Rev. A2, 2514 |61|
- Lodge, K.W. (1976), J. Phys. F6, 1989 |11, 12, 20, 27, 28, 146, 147, 148|
- Lodge, K.W., C.A. Sholl (1974), J. Phys. F4, 2073 |11|
- Luckas, M., K. Lucas, H. Breitenfelder-Manske, F. Köhler (1983), Mol. Phys. 48, 527 |42, 115|
- Marsden, J., R.L. Havill, J.M. Titman (1980), J. Phys. F10, 1589 |10, 43|
- Martin, P.C. (1978), Measurements and Correlation Functions, in: C. deWitt, R. Balian (ed.): The Many-Body-Problem, Les Houches, Gordon and Breach, New York |133|
- Messiah, A. (1961), Quantum Mechanic, North Holland, Amsterdam |49, 50, 54, 131, 139, 140|
- Mitchel, A.H. (1957), J. Chem. Phys. 26, 1714 |20|
- Mohapatra, N.C., C.M. Singal, T.P. Das, P. Jena (1972), Phys. Rev. Lett. 29, 456 |28|
- Mori, H. (1965), Prog. Theor. Phys. 33, 423; Prog. Theor. Phys. 34, 399 |46, 47, 48|
- Mountain, R.D. (1978), J. Phys. F8, 1637 |93, 94, 95|
- Mountain, R.D. (1982), Phys. Rev. A26, 2859 |61|
- Nijboer, B.R.A., A. Rahman (1966), Physica 32, 415 |61|
- Nishiyama, K. (1980), Dissertation, Freie Universität Berlin |124|

Obata, V. (1963), J. Phys. Soc. Japan 18, 1020; (1964) 19, 2348 |20|

Oppenheim, I., M. Bloom (1961), Can. J. Phys. 39, 845 |10|

Pake, G.E. (1956), Nuclear Magnetic Resonance, Sol. State Phys. 2, 1 |9, 16|

Pomeau, Y., P. Resibois (1975), Phys. Rep. 19, 63 |48|

Price, D.L., K.S. Singwi, M.P. Tosi (1970), Phys. Rev. B2, 2983 |12, 32, 87, 88, 95|

Raghavan, R.S., E.N. Kaufmann, P. Raghavan (1975), Phys. Rev. Lett. 34, 1280 |27|

Rahman, A. (1964), Phys. Rev. 136, A405 |61, 79, 81|

Rahman, A. (1974), Phys. Rev. Lett. 32, 52; Phys. Rev. A9, 1667 |12, 31, 82, 87, 89, 93, 94, 128|

Rakusin, M., A. Arsenjew (1923), Chem. Ztg. 47, 195 |80|

Rossini, F.A., W.D. Knight (1969), Phys. Rev. 178, 641 |10|

Rudorf, G. (1903), Z. phys. Chem. 43, 257 |80, 81|

Schirmacher, W. (1975), Dissertation, Freie Universität Berlin |11|

Schirmacher, W. (1976), J. Phys. F6, L157 |11|

Schirmacher, W. (1977), Inst. Phys. Conf. Ser. 30, 610 |11|

Shimoji, M. (1977), Liquid Metals, Academic Press, London
p 107 |32|

- Sholl, C.A. (1967), Proc. Phys. Soc. 91, 130 |10, 12, 15, 16, 141|
- Sholl, C.A. (1974), J. Phys. F4, 1556 |10, 43, 141|
- Sholl, C.A. (1976), J. Phys. F6, L161, |11|
- Shpil'rain, E.E., K.A. Yakimovich (1967), High. Temp 5, 211 |33, 87, 128|
- Singwi, K., A. Sjölander, M.P. Tosi, R.H. Land (1970), Phys. Rev. B1, 1044 |32, 128|
- Slichter, C.P. (1980), Principles of Magnetic Resonance, Berlin |9|
- Suck, J.B. (1983), private Mitteilung |95|
- Steffen, R.M., H. Frauenfelder (1964), in: E. Karlsson, E. Matthias, K. Siegbahn (ed.), Perturbed Angular Correlations, North Holland, Amsterdam |9|
- Titman, J.M. (1977), Phys. Rep. 33, 1 |9, 16|
- Verlet, L. (1967), Phys. Rev. 159, 98 |86|
- Verlet, L. (1968), Phys. Rev. 165, 201 |93|
- Vesely, F. (1978), Computerexperimente an Flüssigkeitsmodellen, Physik Verlag, Weinheim |86|
- Vieillefosse, P., J.P. Hansen (1975), Phys. Rev. A12, 1106 |84, 85|
- Vineyard, G.H. (1958), Phys. Rev. 110, 999 |64|
- Watson, G.N. (1966), A. Treatise On the Theory of Bessel Functions, Cambridge |141|

- Wallenborn, J., M. Baus (1978), Phys. Rev. A18, 1737, |84, 85|
- Wangsness, R.K., F. Bloch (1953), Phys. Rev. 89, 728 |9, 16|
- Warren, W.W. (1974), Phys. Rev. A10, 657 |10, 43|
- Warren, W.W., W.G. Clark (1969), Phys. Rev. 177, 600 |10|
- Weatherford, W.D., R.K. Johnston (1964), J. Chem. Eng. Data 9, 520 |63, 81, 128|
- Wetzel, C., J. Bosse, D. Quitmann (1981), Hyperf. Int. 10, 1035 |11, 113, 124|
- Willeke (1981), Dissertation, Freie Universität |124|
- Wingfield, B.D., D.I. Page, J.E. Enderby (1972), Final Progress Report EMR/1920 (AERE, Harwell) |93|
- Winkler, H. (1955), Struktur und Eigenschaften der Kristalle, Springer, Berlin |82|
- Zwanzig, R. (1961), in: W. Brittin, L. Dunham (ed.), Lectures in Theoretical Physics, Interscience New York, Vol. 3, p. 135 |46, 48, 51|
- Zwanzig, R. (1972), in: S. Rice, K. Freed, J. Light (ed.), Statistical Mechanics, The University of Chicago Press, p. 229 |46|

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Teilprojekts A4 des Sonderforschungsbereichs 161 (Hyperfeinwechselwirkung) der Deutschen Forschungsgemeinschaft am Institut für Atom- und Festkörperphysik des Fachbereichs Physik der Freien Universität Berlin angefertigt.

Herrn Prof. Bosse danke ich für die Anregung und stetige Unterstützung bei der Bearbeitung des Themas. Ferner gilt mein Dank Herrn Prof. Quitmann und seinen Mitarbeitern Herrn Dr. Willeke und Herrn Brinkmann für zahlreiche Diskussionen. Herrn Dr. Schirmacher danke ich für seine Hinweise zum EFG-Potential und Herrn Prof. Sternheimer für seine Ratschläge bezüglich der Abschirmfunktion $\gamma(r)$. Ohne die Mitarbeit von Herrn Dr. Bansal wäre die MD-Simulation wohl nicht zustande gekommen. Ich danke allen Mitgliedern des Teilprojekts A4, insbesondere Herrn Krieger für seine Beiträge zum EFG-Potential und Herrn Dr. Schröder, dessen ständige Hilfsbereitschaft die Mühsalen des Programmierens sehr erleichtert hat.

Lebenslauf

- 15.12.1953 Geboren in Berlin-Charlottenburg als Sohn des Richters Klaus Wetzel und seiner Frau Hella geb. Schleusing, einer US-Amerikanerin
- 1960 - 1964 Besuch der Steuben-Grundschule in Berlin-Charlottenburg
15. 1.1973 Abitur am humanistischen Zweig des Erich-Hoepfner-Gymnasiums in Berlin-Charlottenburg
1. 4.1973 Beginn des Studiums der Physik an der Freien Universität Berlin
10. 7.1973 - 30. 9.1973 Teilnahme an einem Kurs über 'Environmental Sciences' am Dickinson College in Carlisle, Pa (USA)
5. 5.1975 Vordiplom an der Freien Universität Berlin
- 1.10.1977 - 1. 9.1978 Studium und Teaching Assistant am Georgia Institute of Technology in Atlanta, Ga (USA)
1. 9.1978 Erwerb des Master of Science in Physics am Georgia Institute of Technology mit einer Arbeit bei Prof. R.M. Ahrens über 'The Metric of the Expanding Universe'
1. 9.1980 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Sonderforschungsbereich 161 der Freien Universität Berlin

D. GRÄBNER

Dissertations- u. Offsetdruckerei

Gotenstraße 3

8602 Altendorf bei Bamberg

Telefon 09545 / 8791

